




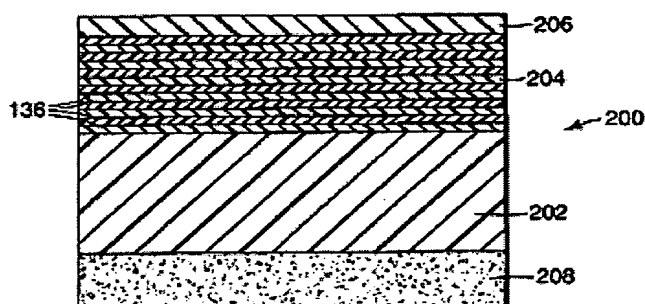


Anti-reflective polymer constructions and method for producing same**Publication number:** JP2002509275T**Publication date:** 2002-03-26**Inventor:****Applicant:****Classification:****- International:** **B32B7/02; G02B1/11; G09F9/00; B32B7/02;
G02B1/10; G09F9/00; (IPC1-7): G02B1/11; B32B7/02;
G09F9/00****- european:** G02B1/11B**Application number:** JP20000540458T 19990113**Priority number(s):** US19980006379 19980113; WO1999US00712
19990113**Also published as:** WO9936804 (A1)
 EP1047959 (A1)
 US6926952 (B1)
 US2005233123 (A1)
 EP1047959 (A0)

more >>

Report a data error hereAbstract not available for JP2002509275T
Abstract of corresponding document: **US6926952**

Articles, including free-standing films, comprising a base comprising a polymer layer having a major surface; and an anti-reflective stack optically coupled to the base that reduces the reflectivity of the base at over a first wavelength range of interest. The anti-reflective stack comprises alternating layers of (i) high index polymer; and (ii) low index polymer. Methods of making such articles are also provided.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

2/3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-509275

(P2002-509275A)

(43) 公表日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	G 0 9 F 9/00	3 1 3 4 F 1 0 0
G 0 9 F 9/00	3 1 3	G 0 2 B 1/10	A 5 G 4 3 5

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願2000-540458(P2000-540458)
 (86) (22) 出願日 平成11年1月13日(1999.1.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年7月13日(2000.7.13)
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 0 0 7 1 2
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 3 6 8 0 4
 (87) 国際公開日 平成11年7月22日(1999.7.22)
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 0 0 6 , 3 7 9
 (32) 優先日 平成10年1月13日(1998.1.13)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

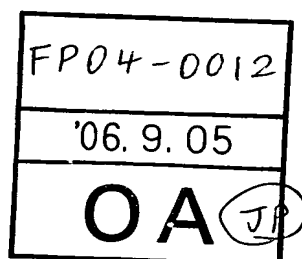
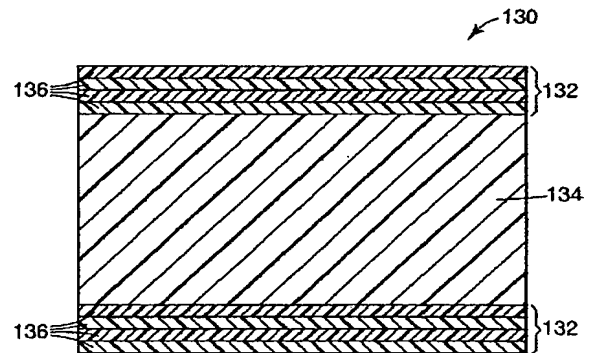
(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニフ
 アクチャリング カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
 セント ポール, スリーエム センター
 (72) 発明者 ウェバー, マイケル エフ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セント ポール, ビー. オー. ボックス
 33427
 (72) 発明者 アウダーカーク, アンドリュウ ジェイ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セント ポール, ビー. オー. ボックス
 33427
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止ポリマー構造体及び同構造体の製造方法

(57) 【要約】

いろいろな反射防止ポリマー構造体、このような構造体を組み込んだ物品、及びこのような構造体の作製方法が開示される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 それぞれが厚さ約 1 マイクロメートル以下である複数のポリマー層を含み全体として自立性フィルムを形成する物品であって、約 1.50 の屈折率を有する支持体の表面に光学的に結合されるとき、目的の波長範囲において該表面での該支持体の反射率を垂直な入射角で少なくとも約 2 桁のオーダーで低減させるように該ポリマー層が選択された物品。

【請求項 2】 前記層が、互いに共押出可能であるポリマー組成物からなる群から選択される請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】 隣接した層の屈折率が互いに異なっている 2 つの隣接したポリマー層を含む請求項 1 に記載の物品。

【請求項 4】 約 1.55 より小さい屈折率を有する低屈折率のポリマー層を含む請求項 1 に記載の物品。

【請求項 5】 シリコンポリマー、フルオロポリマー、フルオロクロロポリマー、メタクリレートポリマー、ポリエステルコポリマー、及びそれらの組合せからなる群から選択された低屈折率のポリマー層を含む請求項 1 に記載の物品。

【請求項 6】 ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンターポリマーを含む低屈折率のポリマー層を含む請求項 1 に記載の物品。

【請求項 7】 ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、及びそれらの組合せからなる群から選択された高屈折率のポリマー層を含む請求項 1 に記載の物品。

【請求項 8】 それぞれが厚さ約 1 マイクロメートル以下である複数のポリマー層を含み全体として自立性フィルムを形成する物品であって、該ポリマー層が、垂直な入射角で目的の波長範囲において空気中で測定された反射率が約 6 % 以下であるように選択される物品。

【請求項 9】 (a) 主表面を有するポリマー層を含む基材、及び
(b) 目的の第 1 の波長範囲において該主表面での該基材の反射率を低減させる該基材の該主表面に光学的に結合された反射防止積層体、を含む自立したフィ

ルムの形の物品であって、該積層体が、(i) 約1.55より大きい屈折率を有する高屈折率のポリマー及び(ii) 約1.55より小さい屈折率を有する低屈折率のポリマーの交互層を含む物品。

【請求項10】 複数のポリマー組成物を互いに共押出して自立したフィルムの形の複数のポリマー層を形成する工程を含む物品の作製方法であって、該物品が支持体に光学的に結合されるとき、該物品が目的の波長範囲において該支持体の反射率を低減させるように該層が選択される、物品の作製方法。

【請求項11】 (a) 複数のポリマー組成物を互いに共押出して自立したフィルムを形成する工程であって、該フィルムが、

- (i) 主表面を有するポリマー層を含む基材、
- (ii) ポリマー層を含む前駆反射防止構造体、及び
- (iii) 少なくとも1つの除去可能なポリマー層を含む工程と、

(b) 該フィルムを延伸して該前駆反射防止構造体を該基材の該主表面に光学的に結合されると共に目的の波長範囲において該主表面での該基材の反射率を低減させるように選択された反射防止構造体に変換する工程と、を含む物品の作製方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****背景技術**

この発明は反射防止特性を提供することに関する。

【0002】

例えば、薄いフィルムの形の反射防止層を用いて、表面の不要な反射を妨ぐ。このような反射は、グレアを生じ、画像イメージの明るさ及びコントラストを低減させることができるため、例えば、陰極線管、液晶ディスプレイ、及び窓の場合に特に望ましくない。

【0003】

従来の反射防止層は、無機材料、例えば、フッ化マグネシウムから作製されており、ガラスレンズなどの光学素子上に塗被される。四分の一波長の厚さの反射防止層を用いることは、弱め合う干渉のために選択された波長についてかなり反射を低減させることができる。

【0004】**発明の要旨**

第1の態様において、本発明は、自立したフィルム (self-supporting film) を全体として形成する、それぞれが厚さ約1マイクロメートル以下である複数のポリマー層を含む物品を特長とする。前記の物品が約1.50の屈折率を有する支持体の表面に光学的に結合されるとき、当該の波長範囲にわたり前記表面での前記支持体の反射率を垂直な入射角で少なくとも約二分の一低減させるように前記ポリマー層が選択される。前記の物品は、例えば、それを支持体表面に粘着させることによって支持体表面に光学的に結合されてもよい。材料の間のエアスペースが2つの物品の屈折率に似た屈折率を有する材料によって置き換えられるとき、またはエアスペースが四分の一波長より小さい値にまで厚さが低減させられるとき、材料は「光学的に結合される」と言われる。

【0005】

第2の態様において、本発明は、自立したフィルムを全体として形成する、それぞれが厚さ約1マイクロメートル以下である複数のポリマー層を含む物品であっ

て、前記ポリマー層が、垂直な入射角で当該の波長範囲にわたり空気中で測定された反射率が約6%以下、好ましくは約3%以下、より好ましくは約1%以下であるように選択される。

【0006】

本発明の第1及び第2の態様の好ましい実施態様において、ポリマー層は、互いに共押出可能であるポリマー組成物からなる群から選択される。好適なポリマーの例には、シリコンポリマー、フルオロポリマー（例えば、ピニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンターポリマー）、フルオロクロロポリマー、メタクリレートポリマー、ポリエステルコポリマー、及びそれらの組合せなどの相対的に低屈折率のポリマー、及びポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、及びそれらの組合せなどの相対的に高屈折率のポリマーなどがある。好ましくは、前記の物品は、屈折率が互いに異なっている2つの隣接したポリマー層を含む。少なくとも1つのポリマー層が好ましくは、約1.55より小さい屈折率を有する。

【0007】

前記の物品は更に、無機層を含んでもよい。好適な無機層の例には、ジルコニア、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム-酸化スズ、銀、アルミニウム、及びそれらの組合せなどがある。前記の物品はまた、前記のフィルムの機械的、化学的、または電気的特性、またはそれらの組合せを改良するための層を含んでもよい。前記の物品は好ましくは、可撓性のフィルムの形で提供される。

【0008】

前記のポリマーの層の各々は好ましくは、他の層と実質的に同じ方向に及び実質的に同じ程度に配向されている。前記の層は好ましくは、可撓性のフィルムの形で提供される。

【0009】

第3の態様において、本発明は、(a) 主表面を有するポリマー層を含む基材、及び(b) 当該の第1の波長範囲にわたり前記主表面の前記基材の反射率を低減させる前記基材の前記主表面に光学的に結合された反射防止積層体、を含む自立したフィルムの形の物品を特徴とする。前記積層体は、(i) 約1.55より

大きい屈折率を有する高屈折率のポリマー及び (i i) 約 1.55 より小さい屈折率を有する低屈折率のポリマーの交互層を含む。前記の物品を用いて支持体の光学特性を改良するために、物品を支持体の表面に光学的に結合してもよく、例えば、物品を表面に粘着させてもよい。

【0010】

本発明の第3の態様の好ましい実施態様において、基材及び積層体のポリマー層は、互いに共押出可能であるポリマー組成物からなる群から選択される。前記の積層体のための好適なポリマーの例には、シリコンポリマー、フルオロポリマー（例えば、ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンターポリマー）、フルオロクロロポリマー、メタクリレートポリマー、ポリエステルコポリマー、及びそれらの組合せなどの相対的に低屈折率のポリマー、及びポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、及びそれらの組合せなどの相対的に高屈折率のポリマーなどがある。前記の基材及び積層体の前記ポリマーの層の各々は好ましくは、他の層と実質的に同じ方向に及び実質的に同じ程度に配向されている。

【0011】

前記の積層体の層のそれぞれが好ましくは、約1マイクロメートル以下の厚さを有する。単一の層の個々の厚さの値は、コンピュータモデル化を用いて選択され、概して約 $1/16$ の波長～約1の波長の範囲内にある。

【0012】

前記の積層体は、基材の最も高い屈折率に等しいかそれより大きい屈折率を有するポリマー層を含んでもよい。前記の積層体の特に好ましい層は、フィルムの平面に平行な2つの直交した光学軸を有する複屈折性のポリマー層である。

【0013】

前記の積層体は更に、無機層を含んでもよい。好適な無機層の例には、ジルコニア、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム-酸化スズ、銀、アルミニウム、及びそれらの組合せなどがある。前記の物品はまた、前記のフィルムの機械的、化学的、または電気的特性、またはそれらの組合せを改良するための層を含んでもよい。

【0014】

前記の基材は、それぞれが反射防止積層体に光学的に結合されている一対の向かい合った主表面を含んでもよい。前記の基材は、第1のポリマー及び第2のポリマーの複数の交互層を含んでもよく、そこにおいて、第1のポリマーは、第2のポリマーの隣接した層よりも高い、少なくとも1つの平面内の軸に対応した屈折率を有する。第1及び第2のポリマーの好適な材料の例には、それぞれ、ポリエチレンナフタレート及びポリエチレンナフタレートコポリマーなどがある。

【0015】

1つの好ましい実施態様において、前記の基材は、1つの偏光の光を選択的に反射すると共に当該の第2の波長範囲にわたり垂直な入射角の第2の偏光の光を透過する多層反射偏光子を含む。前記の偏光子は、ポリエチレンナフタレート及びポリエチレンナフタレートコポリマーの交互層を特長としてもよい。

【0016】

別の好ましい実施態様において、前記の基材は、当該の第2の波長範囲にわたり垂直な入射角の2つの直交した偏光の光を反射する多層鏡を含む。前記の鏡は、ポリエチレンナフタレートコポリマー及び（a）ポリエチレンナフタレート、（b）ポリメチルメタクリレート、または（c）テレフタル酸コポリマー（例えば、ポリ（エチレングリコール-ε-シクロヘキサン-1,4-ジメタノールテレフタレート））の交互層を特長としてもよい。

【0017】

第4の態様において、本発明は、複数のポリマー組成物を互いに共押出して自立したフィルムの形の複数のポリマー層を形成する工程を含む物品を作製するための方法の特徴とし、前記物品が光学的に支持体に結合されるとき、前記物品が当該の波長範囲にわたり前記支持体の反射率を低減させるように前記ポリマー層が選択される。

【0018】

前記の物品が約1.50の屈折率を有する支持体の表面に光学的に結合されるとき、当該の波長範囲にわたり前記支持体の反射率を少なくとも約二分の一低減させるように、前記ポリマー層が好ましくは選択される。好ましくは、得られた

ポリマー層のそれぞれが約1マイクロメートル以下の厚さを有するように、前記のポリマー組成物は共押出しされる。前記のポリマー組成物は好ましくは、1つ以上の付加的なポリマー組成物と共に押し出され、前記の物品を保護するために前記の物品の表面の上に1つ以上の除去可能な表皮層を形成する。

【0019】

第5の態様において、本発明は、複数のポリマー組成物を互いに共押出して自立したフィルムの形の複数のポリマー層を形成する工程を含む物品の作製方法の特徴とし、前記ポリマー層が、垂直な入射角で当該の波長範囲にわたり空気中で測定された反射率が約6%以下、好ましくは約3%以下、より好ましくは約1%以下であるように選択される。

【0020】

好ましくは、前記のポリマー組成物は、得られたポリマー層のそれぞれが約1マイクロメートル以下の厚さを有するように共押出しされる。前記のポリマー組成物は好ましくは、1つ以上の付加的なポリマー組成物と共に押し出され、前記の物品を保護するために前記の物品の表面の上に1つ以上の除去可能な表皮層を形成する。

【0021】

第6の態様において、本発明は、(a) 複数のポリマー組成物を互いに共押出して自立したフィルムを形成する工程であって、前記フィルムが、(i) 主表面を有するポリマー層を含む基材、(ii) ポリマー層を含む前駆反射防止構造体、及び(iii) 少なくとも1つの除去可能なポリマー層を含む工程と、(b) 前記フィルムを延伸して前記前駆反射防止構造体を前記基材の前記主表面に光学的に結合されると共に当該の波長範囲にわたり前記主表面での前記基材の反射率を低減させるように選択された反射防止構造体に変換する工程と、を含む物品の作製方法の特徴とする。いくつかの好ましい実施態様において、基材、積層体、または両方が、複数のポリマー層を含む。前記の方法は好ましくは、前記のフィルムを延伸する前に除去可能なポリマー層をフィルムからストリッピングする工程を含む。除去可能なポリマー層はまた、フィルムの延伸後に除去されてもよい。除去可能なポリマー層の好ましい材料の例には、ポリエチレン、ポリプロピレ

ン、アタクチックポリスチレン、及びそれらの組合せなどがある。

【0022】

本発明は、単独で、または多層のポリマーの偏光子及び鏡などの多くの材料と組み合わせて用いることができる軽量の、相対的に高価でない、ポリマーの反射防止構造体を提供する。反射防止構造体の構造及び特性を、電磁スペクトルの選択された部分にわたりそれを有効にするように調整することができる。更に、従来の真空蒸着された反射防止コーティングと異なり、本発明による前記のポリマーの反射防止構造体は、陰極線管などの非平面（例えば、曲線状の）表面に容易に適用されうる。

【0023】

本発明の他の特徴及び利点は、それらの好ましい実施態様の以下の記載から、及びクレームから明らかであろう。

【0024】

好ましい実施例の構造の説明

反射防止（AR）構造体は好ましくは、自立したフィルム、すなわち、付加的な強化層を必要とせず容易に扱うことができる十分な機械的集結度を有するフィルムの形で提供される。前記の反射防止特性を、電磁スペクトルの可視線、赤外線（IR）、及び紫外（UV）領域の部分など、電磁気の周波数の選択された範囲をカバーするように調整することができる。

【0025】

前記のAR構造体を単独で用いてもよく（前記のフィルムが空気と境界面を形成するように）、または基材の一方または両方の主表面に光学的に結合してもよく、後者の場合、AR構造体は、基材／AR構造体の境界面で基材の表面に衝突する放射線の反射を除去（*de-reflects*）する。AR構造体を基材の表面に付着させてもよい。しかしながら、好ましくは、以下により詳細に記載したように、それは共押出しによって基材と同時に形成される。更に、基材／AR構造体の物品はそれ自体、例えば、接着剤によって更に別の表面、例えば、窓に光学的に結合されてもよい。

【0026】

A R構造体は、一般に1～数十層の範囲のポリマー層の何れの数からなってもよい。前記のA Rポリマー層は、光学的に薄い、例えば、厚さが約 $0.010\mu\text{m}$ ～約 $0.25\mu\text{m}$ であり、または光学的に厚い、例えば、厚さが約 $0.25\mu\text{m}$ より厚いか、または光学的に薄い及び光学的に厚い層の組合せであってもよい。個々の厚さの値は、フィルムが機能するように設計される電磁スペクトルの部分によって、及びA R構造体が基材、基材を形成する材料に光学的に結合される場所によって選択される。A Rポリマー層は好ましくは、互いに共押出可能であると共にA R構造体が基材を形成する材料に光学的に結合されるポリマー組成物から作製される。

【0027】

単一層のA R構造体の例は、図1Aに概略的に示される。図に示すように、物品100は基材102及び反射防止ポリマー層104を特長とする。A R層104（光学的に厚いかまたは薄くてもよい）は好ましくは、基材102より小さい屈折率を有する熱可塑性ポリマーから作製される。具体的には、A R層104が基材及び周囲の媒体（例えば空気）の屈折率の倍数のおよそ平方根である屈折率を有し、四分の一波長の厚さであるとき、反射は最小になる。A R層104の好ましいポリマーは一般に、屈折率が約1.45より小さく、より好ましくは約1.38より小さい。

【0028】

A R層104の好適な低屈折率のポリマーには、シリコーンポリマー、メタクリレートポリマー、フルオロポリマー、ポリエステルコポリマー、及びフルオロクロロポリマーなどがある。ミネソタ州、セントポールのダイネオンLLC製の商品名THV-500のフルオロポリマー、基材上の四分の一波長の層の形で1.36の屈折率を有するビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンターポリマーが特に好ましい。これらのポリマーは、層の厚さに関係なく相対的に高屈折率の基材の全表面反射率を約二分の一低減させることができる。具体的な例として、二軸配向されたポリエチレンテレフタレート（PET）は、垂直な入射角度で表面毎に1.66の屈折率及び6.0%の可視光の反射率を有する。このような二軸配向されたPET基材をTHV-500

フルオロポリマーの光学的に厚い層で覆うことにより、組み合わされたフィルムの反射率が側面毎に約3.26%の計算値にまで低減される。THV層が四分の一波長の厚さである場合、反射率は更に低減させる。

【0029】

更に反射率を下げるために、薄膜、多層AR構造体を用いることが好ましいことがある。このような構造体は、受容できるバンド幅を維持したまま単一層のAR構造体に対して反射率の改善された広いバンドの低減の利点を提供する。多層AR構造体を図2Aに示す。図2Aに関して、物品130は、多層AR積層体132を2つの側面に提供した基材134を特長とする。基材の一方だけの側面にAR積層体を提供することもまた可能である。AR積層体132のそれぞれの層136は概して光学的に薄い、光学的に厚い層、または光学的に薄い層及び光学的に厚い層の組合せも用いることができる。

【0030】

AR積層体132は、基材の光学特性、及びAR積層体132が機能するように設計される電磁スペクトルの所望の部分に依存して材料層136の何れの数からなってもよい。2つ以上の層を有する積層体は、特に基材が約1.60より小さい屈折率を有する場合、単一層より広いバンドにわたりより低い反射率を生じることができる。AR積層体中に多数の層を有する場合、多数の境界面からの反射が破壊的に干渉して全反射率を低減させることができる。

【0031】

多層AR積層体中の材料の1つは好ましくは、前記の基材に対応した最も高い屈折率に等しいかそれ以上の屈折率を有する。2つだけの材料の多層積層体を、ほとんど何れの屈折率の同等の単一層として機能するように設計することができるので、4以上の層を有するAR積層体を2つだけの材料を用いて作製することができる。共押出しの方法において、新材料を付加することより既存材料の余分の層を付加することが容易であるため、これは、(以下に記載したように)共押出しによって作製された物品の場合に有用である。AR層の好適な材料には、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレー

ト、2, 6-ポリブチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、アタクチックポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、及びポリメタクリル酸メチルなどの熱可塑性ポリマーなどがある。これらの材料を主成分とするコポリマーもまた好適であることがある。

【0032】

異なった屈折率を有する層が、周囲の層の屈折率の中間の屈折率を有する「つなぎ層」によって分離されてもよい。このような層は特に、積層体中の層の間の付着性を改善するのに有用である。屈折率を減少させるために、このような構造体の例は、ポリカーボネート／ポリメチルメタクリレート／ポリビニリデンフルオリド／THVフルオロポリマーを特徴とし、そこにおいて、ポリメチルメタクリレート及びポリビニリデンフルオリドがつなぎ層の働きをしてポリカーボネート及びTHVフルオロポリマーの間の付着性を改善する。

【0033】

図7は、ガラス支持体上で、ポリカーボネート（「PC」）及びTHVフルオロポリマーを高及び低屈折率の層として利用し、ポリメタクリル酸メチル（「PMMA」）-ポリビニリデンフルオリド（「PVDF」）がつなぎ層の働きをする81層のAR構造体の計算された透過率の値を示す。つなぎ層の屈折率は1.45～1.55を変動させられ、最終的に最適化された屈折率は1.497であった。前記の積層体は、ガラス表面の反射を防止するように最適化された。図7に示すように、著しい反射防止の結果が得られた。

【0034】

特に好ましい物品は、AR積層体層136の1つ以上が基材134、または基材の1つ以上の層と同じ材料から作製される物品を含む。例えば、可視光の反射を除くように設計されたAR構造体を提供されたIR鏡として作用するケースでは、例えば、多層基礎フィルムが波長スペクトルの一部分について反射を除く場合、鏡それ自体と同じ材料からAR積層体を設計することが望ましい。

【0035】

有用な物品の別の例は、ポリマー層及びより高い屈折率の無機材料の層の両方を組み合わせる多層AR構造体を特長とする物品である。

【0036】

1つの実施態様において、無機材料は、基材及び有機ポリマーの屈折率の中間の屈折率を有する。例えば、前記の無機材料は、PEN基材の上のアルミナのゾルゲル堆積層またはジルコニア-シリカ混合物であってもよく、有機ポリマーはTHV-500などのフルオロポリマーであってもよい。

【0037】

別の実施態様において、無機材料は、基材の屈折率より高い屈折率を有する。例えば、前記の無機材料は、PEN基材の上のジルコニアのゾルゲル堆積層またはチタニアであってもよく、有機ポリマーはTHV-500などの四分の一波長の厚さのフルオロポリマーであってもよい。

【0038】

別の実施態様において、無機材料は、銀、アルミニウム、または遠IR除去能力を有するインジウム・スズ酸化物(ITO)などの透明な伝導体の四分の一または半波長の厚さの層であってもよく、前記のポリマー層は、THV-500などの四分の一波長の厚さのフルオロポリマーであってもよい。

【0039】

更に別の実施態様において、前記の無機材料は、多層ポリマー構造体と組み合わせられてもよい。

【0040】

基材に有用な材料には、相対的に高い屈折率を有する有機ポリマー及びセラミックス及びガラスなどの無機材料の両方がある。特に好ましい基礎材料は、単一及び多層ポリマーフィルムである。好適な単一層のポリマーフィルムの例には、ポリエチレンテレフタレート及びポリカーボネートフィルムなどがある。このようなフィルムは、代わる代わるに、一軸、または二軸配向されていてもよい。好適な多層ポリマーフィルムの1つの例は、フィートレイらの米国特許第5,278,694号に記載されているような、単独のポリマー層の厚さが約0.5マイクロメートル以下であるフィルムである。

【0041】

好適な多層ポリマーフィルムの第2の例は、本願と同一の譲受人に譲渡された

米国特許出願第08/402,041号に記載されている。非常に簡単にいえば、その出願は、ポリマー層の境界面に対してブルースター角（反射率がゼロになる角度）が非常に大きいか、または存在していない多層ポリマーフィルムの構造体（鏡及び偏光子）について記載する。これは、p偏光の反射率が入射角によってゆっくりと減少し、垂直線から独立しており、入射角が垂直線から離れると増大する多層鏡及び偏光子の構造体を可能にする。結果として、広いバンド幅にわたり、及び角度の広い範囲にわたりs及びp偏光の両方の高い反射率を有する多層フィルムを達成することができる。

【0042】

基材のそれぞれのフィルム層の屈折率の間の互いの関係が、何れかの入射角において、何れかの方位角の方向からの基材の反射率の性質を決定する。米国特許出願第08/402,041号に記載された原理及び設計を適用して、多種多様な状況及び用途について所望の光学効果を有する多層基材を作ることができる。多層基材中の層の屈折率を操作及び調整して、所望の光学特性を有する装置を製造することができる。広範な範囲の性能特性を有する鏡及び偏光子など、多くの有用な装置を、本明細書に記載された原理を用いて設計及び作製することができる。

【0043】

偏光子の場合の層の特に好ましい組合せには、ポリエチレンナフタレート（「PEN」）/c o PEN、ポリエチレンテレフタレート（「PET」）/c o PEN、PEN/シンジオタクチックポリスチレン（「SPS」）、PET/SPS、PEN/E s t a r、及びPET/E s t a rなどがあり、そこにおいて、「c o PEN」はナフタレンジカルボン酸を主成分とするコポリマーまたはブレンドを指し、「E s t a r」はテネシー州、キングスポートのイーストマンケミカルカンパニー製の、テレフタル酸、エチレングリコール、及びシクロヘキサン-1,4-ジメタノールのコポリマーの商品名である。

【0044】

鏡の場合の層の特に好ましい組合せには、PET/E c d e l、PEN/E c d e l、PEN/SPS、PEN/THV、PEN/ポリメタクリル酸メチル（

「PMMA」）、PEN／c o P E T、及びP E T／S P Sなどがあり、そこにおいて、「c o P E T」は（上に記載したように）テレフタル酸を主成分とするコポリマーまたはブレンドを指し、「E c d e l」はテネシー州、キングスポートのイーストマンケミカルカンパニー製の、シクロヘキサンジカルボン酸、エチレングリコール、及びシクロヘキサン-1，4-ジメタノールの商品名である。

【0045】

P E Nは、延伸後にその高い正の応力光学係数及び永久的な複屈折性のために、好ましい材料であり、550nmの波長の偏光の入射光の屈折率は、偏光面が延伸方向に平行であるとき約1.64～約1.9にも増加する。5：1の延伸比のP E N及び70-ナフタレート／30-テレフタレートコポリエステル（c o P E N）が示す異なった平面内の軸に対応した屈折率の差を、図8に示す。図8において、下の曲線のデータは横方向のP E N及びc o P E Nの屈折率を表し、他方、上の曲線が延伸方向のP E Nの屈折率を表す。P E Nは、可視スペクトルにおいて0.25～0.40の屈折率の差を示す。複屈折性（屈折率における差）を、分子の配向を増大させることによって増加させることができる。P E Nは、本出願の収縮の要求条件に応じて約155℃～約230℃まで熱安定性がある。P E Nは、複屈折性の層の好ましいポリマーとして上に具体的に論じたが、ポリブチレンナフタレートもまた、他の結晶性のナフタレンジカルボン酸のポリエステルと同様、好適な材料である。前記の結晶性のナフタレンジカルボン酸のポリエステルは、少なくとも0.05、好ましくは0.20より大きい異なった平面内の軸に対応した屈折率の差を示すのがよい。

【0046】

モノマーの少量を、延伸方向の高い屈折率が実質的に損なわれない限り、ナフタレンジカルボン酸ポリエステル中に置換してもよい。屈折率の低下（したがって減少した反射率）を以下の何れかの利点、すなわち、選択されたポリマー層への付着性、押出しの低下した温度、熔融粘度のより良好な整合性、延伸のためのガラス転移温度のより良好な整合性によって相殺してもよい。好適なモノマーには、イソフタル酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、二安息香酸、テレフタル酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン

酸またはシクロヘキサジカルボン酸を主成分とするモノマーなどがある。

【0047】

本発明のPEN／選択されたポリマー樹脂は好ましくは、均一な多層共押出を得るように似た熔融粘度を有する。前記の2つのポリマーは好ましくは、代表的な剪断速度で五分の一以内の熔融粘度を有する。

【0048】

本発明のPEN及び好ましい選択されたポリマーの層は、多層シート中で不連続な層として存在している間、互いに良好な付着性の特性を示す。

【0049】

本発明のポリマーのガラス転移温度は、延伸する間にポリマー層の1つのセットの割れなどの悪影響が起こらないように共存性である。共存性の意味は、選択されたポリマーのガラス転移温度がPEN層のガラス転移温度より低いことである。選択されたポリマー層の温度のガラス転移温度はPEN層のガラス転移温度よりやや高くてもよいが、その差は40℃以下である。

【0050】

好ましくは、前記の層は、1／4波長の厚さを有し、層の異なったセットが、異なった波長範囲を反射するように設計されている。それぞれの層は、厳密に1／4波長の厚さでなくてもよい。優先されるべき必要条件是、隣接した低-高屈折率のフィルム対が0.5波長の全光学厚さを有するということである。図8に示した屈折率の差を有し、層厚が550nmの1／4波長であるように選択されたPEN／c o PEN層の50層の積層体のバンド幅は、約50nmである。この50層の積層体は、測定可能な吸収がないこの波長範囲の約99パーセントの平均反射率を提供する。透過率1パーセント（99パーセントの反射率）より小さい透過率を示すコンピュータによってモデル化された曲線を図9に示す。図9～17は、透過率のパーセントの特徴を有するデータを含む。本発明のフィルムによる測定可能な吸光度がないので、その反射率のパーセントは、以下の関係によって概算されることは理解されよう。

$$100 - (\text{パーセント透過率}) = (\text{パーセント反射率})$$

【0051】

好ましい選択されたポリマー層 14 は、屈折率において等方性のままであり、図 25 a に示した横軸に対応した PEN 層の屈折率に実質的に整合する。この方向のその偏光面を有する光が主に偏光子によって透過されるが、他方、配向された方向のその偏光面を有する光は図 25 b に示したように反射される。

【0052】

押出フィルムの配向は、加熱空气中で材料の単独のシートを延伸することによって行われた。経済的な製造のために、延伸を、標準長さ延伸機 (orienter)、テンタオープン、または両方で連続したベースの上で行ってもよい。標準ポリマーフィルム製造の規模の経済及びラインスピードをそれによって、市販の吸収偏光子に伴うコストより実質的に低い製造コストを達成して実現することができる。

【0053】

2 つ以上のシートと一緒に積層することが、反射率を改善すること、またはバンド幅を広げること、または 2 つの偏光子から鏡を形成することに有利である場合がある。非晶質コポリエステルは積層材料として有用である。典型的な非晶質コポリエステルは、オハイオ州、アクロンのグッドイヤータイヤアンドゴムカンパニー製の商品名 VITEL ブランド 3000 及び 3300 であり、試みられた材料として注目される。積層材料の選択は広く、前記のシート 10 への付着力、光学透明度及び空気の排除は第一の決定的な特質である。

【0054】

添加が本発明の性能を実質的に妨げない限り、層の 1 つ以上に、酸化防止剤、押出し助剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、成核剤、表面突起形成剤などの 1 つ以上の無機または有機補助剤を標準的な量で添加することが望ましいことがある。

【0055】

図 25 a 及び 25 b に示したような多層積層体 10 の光学的性質をより一般的な用語で記載する。

【0056】

以下に記載した多層積層体の光学特性及び設計を考慮することにより、ブルースター角（反射率がゼロになる角度）が非常に大きいまたは存在しない多層積

層体の構造体が可能になる。これは、p 偏光の反射率が入射角によってゆっくりと減少し、入射角から独立しているか、または入射角が垂直線から外れると増加する多層鏡及び偏光子の構造体を可能にする。結果として、広いバンド幅にわたり s 及び p 偏光の両方の高反射率を有する多層積層体を達成することができる。

【0057】

多層積層体について垂直な入射の平均の透過率は、(偏光子の場合には吸光軸の平面で偏光した光について、または鏡の場合には両方の偏光について)、意図されたバンド幅にわたり望ましくは50% (0.5の反射率) より小さい。(本出願の目的のために、所与のすべての透過率または反射の値は、表及び裏面の反射を含むことは理解されよう)。他の多層積層体は、より低い平均透過率及び/またはより大きな意図されたバンド幅を、及び/または垂直線からより大きな範囲の角度にわたり示す。意図されたバンド幅が、それぞれ約100nmの有効なバンド幅を有する赤、緑または青など、1つの色だけの周りに集中する場合、50%より小さい平均透過率を有する多層積層体が望ましい。100nmのバンド幅にわたり10%より小さい平均透過率を有する多層積層体もまた好ましい。他の典型的な好ましい多層積層体は、200nmのバンド幅にわたり30%より小さい平均透過率を有する。更に別の好ましい多層積層体は、可視スペクトル(400~700nm)のバンド幅にわたり10%より小さい平均透過率を示す。最も好ましいのは、380~740nmのバンド幅にわたり10%より小さい平均透過率を示す多層積層体である。前記の広範囲のバンド幅が、角度によるスペクトルのシフト、多層積層体及び全フィルムキャリアの変化を受け入れるために可視光の適用においても有用である。

【0058】

多層積層体10は、何十、何百または何千の層を含むことができ、それぞれの層を、多くの異なった材料の何れかから作製することができる。個々の積層体のための材料の選択を決定する特徴は、積層体の所望の光学性能に依存する。

【0059】

前記の積層体は、積層体中に存在している層と同数の材料を含有することができる。製造の容易さのために、好ましい光学薄フィルム積層体は、ごく少数の異

なった材料だけを含有する。図解のために、本考察は2つの材料を含む多層積層体について記載する。

【0060】

材料の間、または異なった物理的特性を有する化学的に同一の材料の間の境界は急に変わるか、またはゆるやかである場合がある。分析的な解を有するいくつかの単純な場合を除いて、後のタイプの連続的に変わる屈折率を有するが隣接した層の間の特性の変化がごく小さい層化した媒体の后者のタイプの分析は通常、急に変わる境界を有するより大きな数のより薄い均一な層として扱われる。

【0061】

いろいろなパラメーターが、何れかの多層積層体で達成可能な最大反射率に影響を及ぼすことがある。これらには、基本的な積層体の設計、光吸収、層厚さの制御、積層体中の層の屈折率間の関係などがある。高い反射率及び／または鋭いバンド端のために、基本的な積層体の設計は、標準薄フィルム光学設計を用いて光学干渉効果を取り入れるべきである。これは一般に、当該の波長の0.1～1.0倍の範囲の光学厚さを有する層を意味する、光学的に薄い層の使用を伴う。高反射率の多層フィルムの基本的な建築ブロックはフィルム層の低／高屈折率の対であり、そこにおいて、層のそれぞれの低／高屈折率の対が、それが反射するように設計されるバンドの中心波長 $\lambda/2$ の組み合わせられた光学厚さを有する。このようなフィルムの積層体は一般に四分の一波長積層体であると称される。

【0062】

光吸収を最小にするために、好ましい多層積層体は、積層体によって最も強く吸収される波長が積層体によって反射される第1の波長であることを確実にする。たいていのポリマーを含めてたいていの透明な光学材料について、吸収は可視スペクトルの青色端に向かって増大する。従って、「青色」層が多層積層体の入射側にあるように、多層積層体を調整することがより好ましい。

【0063】

しばしば「プレートのパイル」と称される交互に低及び高屈折率の厚いフィルムの多層構造体は、調整された波長及びバンド幅の制約条件の何れも有さず、波長が積層体中の何れの特定の層においても選択的に反射されない。このような構

造体に関して、青色の反射率は積層体中へのより高い通過率のために損なわれ、好ましい四分の一波長積層体の設計についてよりも高い吸収が得られる。「プレートのパイル」中の層の数を任意に増大させることは、吸収がゼロ場合でさえ、必ずしも高い反射率を提供するわけではない。同様に、何れかの積層体中の層の数を任意に増大させることは、生じる増大した吸収のため、所望の反射率を提供しないことがある。

【0064】

それぞれのフィルム層の屈折率の間の互いの及びフィルム積層体中の他の層の屈折率に対する関係が、何れかの方位角の方向からの、何れかの入射角での多層積層体の反射率の性質を決定する。同じ材料のすべての層が同じ屈折率を有すると仮定されるので、2成分の四分の一波長積層体の単一境界面を分析して、全積層体の性質を角度の関数として理解することができる。

【0065】

考察を簡単にするために、従って、単一境界面の光学的性質が記載される。しかしながら、本明細書に記載した原理による実際の多層積層体は何十、何百または何千の層から作製され得ることが理解されよう。単一境界面の光学的性質を記載するために、 z 軸及び1つの平面内の光軸を含む入射面の s 及び p 偏光について入射角の関数としての反射率がプロットされる。

【0066】

図26は、両方とも屈折率の無い等方性の媒体中に浸された、単一境界面を形成する2つの材料のフィルム層を示す。図解を簡単にするために、本考察は、整列された2つの材料の光学軸を有すると共に、一方の光軸 (z) がフィルム平面に垂直であり、他方の光軸が x 及び y 軸に沿っている直交した多層複屈折系に向けられている。しかしながら、光軸が直交している必要はなく、非直交の系は十分に本発明の精神及び範囲内であることは理解されよう。光軸は、本発明の意図された範囲内に含まれるためにフィルム軸と整列される必要がないことが更に理解されよう。

【0067】

誘電境界面の反射率は入射角の関数として変化し、等方性の材料については、

p 及び s 偏光について異なっている。p 偏光の最小の反射率はいわゆるブルースター効果のためであり、反射率がゼロになる角度はブルースター角と称される。

【0068】

何れかの入射角の何れかのフィルム積層体の反射率の性質は、入射のどんな角度においても、含まれるすべてのフィルムの誘電テンソルによって決定される。この主題の一般的な理論的な取り扱いは、ノースーホランド刊、1987年、「Ellipsometry and Polarized Light」、R. M. A. アザム及びN. M. バシャラによるテキストに記載されている。

【0069】

系の単一境界面の反射率は、それぞれ等式1及び2によって与えられるp及びs偏光の反射係数の絶対値を自乗することによって計算される。等式1及び2は、整列された2つの成分の軸を有する、一軸直交系について有効である。

【数1】

$$1) \quad r_{pp} = \frac{n_{2z} * n_{2o} \sqrt{(n_{1z}^2 - n_o \sin^2 \theta)} - n_{1z} * n_{1o} \sqrt{(n_{2z}^2 - n_o \sin^2 \theta)}}{n_{2z} * n_{2o} \sqrt{(n_{1z}^2 - n_o \sin^2 \theta)} + n_{1z} * n_{1o} \sqrt{(n_{2z}^2 - n_o \sin^2 \theta)}}$$

【数2】

$$2) \quad r_{ss} = \frac{\sqrt{(n_{1o}^2 - n_o \sin^2 \theta)} - \sqrt{(n_{2o}^2 - n_o \sin^2 \theta)}}{\sqrt{(n_{1o}^2 - n_o \sin^2 \theta)} + \sqrt{(n_{2o}^2 - n_o \sin^2 \theta)}}$$

式中、 θ は、等方性媒体中で測定される。

【0070】

一軸複屈折系において、 $n_{1x} = n_{1y} = n_{1o}$ 及び $n_{2x} = n_{2y} = n_{2o}$ である。

【0071】

二軸複屈折系については、図26に規定するように、等式1及び2は、偏光のその平面が $x-z$ または $y-z$ 平面と平行している光にだけ有効である。それで、二軸系については、 $x-z$ 平面の光入射について、(p偏光に対して)等式1において $n_{1o} = n_{1x}$ 及び $n_{2o} = n_{2x}$ であり、(s偏光に対して)等式2において $n_{1o} = n_{1y}$ 及び $n_{2o} = n_{2y}$ である。 $y-z$ 平面の光入射について、(p偏光に対して)等式1において $n_{1o} = n_{1y}$ 及び $n_{2o} = n_{2y}$ であり、(s偏光に対して)等式2において $n_{1o} = n_{1x}$ 及び $n_{2o} = n_{2x}$ である。

【0072】

等式1及び2は、反射率が、積層体中のそれぞれの材料の x 、 y (平面内)及び z 方向の屈折率に依存することを示す。等方性の材料において、すべての3つの屈折率は等しく、従って $n_x = n_y = n_z$ である。 n_x 、 n_y 及び n_z の間の関係は、材料の光学的な特徴を決定する。3つの屈折率の間の異なった関係は材料の3つの一般的なカテゴリー、すなわち、等方性、一軸複屈折性、及び二軸複屈折性、につながる。等式1及び2は、 x または y 軸に沿ってだけ、次いで、 x と y 方向について別々に考えられる場合のみの二軸複屈折性のケースについて記述する。

【0073】

一軸複屈折性の材料は、1つの方向の屈折率が他の2つの方向の屈折率と異なっている材料と定義される。本考察のために、一軸複屈折の系について記載するための取り決めは、条件 $n_x = n_y \neq n_z$ に対するものである。 x 及び y 軸は、平面内の軸と定義され、各々の屈折率、 n_x 及び n_y は、平面内の屈折率と称される。

【0074】

一軸複屈折性の系を作る方法は、積層体中の材料の少なくとも1つが延伸方法によって影響されるその屈折率を有する(例えば、屈折率が増大するか、または減少する)多層積層体を二軸延伸する(例えば、2つの次元に沿って延伸すること)である。多層積層体の二軸延伸は、両方の軸に平行している平面の隣接した層の屈折率の間の差をもたらすことがあり、従って両方の偏光面内の光の反射を

もたらしことがある。

【0075】

一軸複屈折性の材料は、正または負の一軸複屈折性を有することができる。正の一軸複屈折性は、 z 屈折率が平面内の屈折率より大きいときに ($n_z > n_x$ 及び n_y) 生じる。負の一軸複屈折性は、 z 屈折率が平面内の屈折率より小さいときに ($n_z < n_x$ 及び n_y) 生じる。

【0076】

二軸複屈折性の材料は、すべての3つの軸の屈折率が異なっている、例えば、 $n_x \neq n_y \neq n_z$ である材料と定義される。また、 n_x 及び n_y の屈折率は、平面内の屈折率と称される。二軸複屈折性の系を、多層積層体を1つの方向に延伸することによって作製することができる。換言すれば前記の積層体は一軸延伸される。本考察のために、 x 方向は、二軸複屈折性の積層体について延伸方向と称される。

【0077】

鏡を作製するために、2つの一軸延伸偏光シート10を、それらのそれぞれの配向軸を 90° 回転して配置するか、またはシート10が二軸延伸される。後者の場合、前記のシートの平面内の両方のPENの屈折率が増大し、前記の選択されたポリマーは、両方の偏光面の光を反射するためにできるだけ低い屈折率を有するように選択されるのがよい。多層シートを二軸延伸することは、両方の軸に平行している平面について隣接した層の屈折率の間の差をもたらし、それによって偏光方向の両方の平面内の光の反射をもたらし、PENを二軸延伸することは、1.9の一軸の値と比較して、1.64から1.75までだけの伸長のその軸に対応した屈折率を増大させる。従って99パーセントの反射率を有する（従って顕著な真珠光のない）誘電鏡を作るために、低屈折率のc o P E Tが前記の選択されたポリマーとして好ましい。光学モデル化は、これが約1.55の屈折率で起こり得ることを示す。可視スペクトルの半分を6つの重なり合う四分の一波長積層体でカバーするように設計し、層厚において5パーセントの標準偏差を有する300層のフィルムは、図10に示した予想された性能を有する。より大きな度合いの延伸の対称性は、相対的により対称的な反射特性及び相対的により小

さい偏光特性を示す物品をもたらす。

【0078】

必要ならば、本発明の2つ以上のシートを複合材料として用いて反射率、光学バンド幅、または両方を増大させてもよい。シート中の層の対の光学厚さが実質的に等しい場合、前記の複合材料は、幾分より大きな効率において、単独のシートと実質的に同じ反射率のバンド幅及びスペクトル範囲（すなわち、「バンド」）を反射する。シート中の層の対の光学厚さが実質的に等しくない場合、複合材料は単独のシートより広いバンド幅の全体にわたり反射する。偏光子シートを有する複合組合せ鏡シートは、透過光を偏光させたまま全反射率を増大させるのに有用である。あるいは、単一シートを非対称的に二軸延伸して選択的な反射及び偏光特性を有するフィルムを製造してもよい。

【0079】

二軸延伸鏡の用途に使用するための好ましい選択されたポリマーは、PEN層への付着性を維持したままできる限り最も低い屈折率を達成するためにテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アゼライン酸、またはシクロヘキサジカルボン酸を主成分としている。ナフタレンジカルボン酸が更に、PENへの付着性を改善するために少量で使用されてもよい。前記のジオール成分は、前に言及した何れからとられてもよい。好ましくは前記の選択されたポリマーは、1.65より小さい屈折率、より好ましくは1.55より小さい屈折率を有する。

【0080】

前記の選択されたポリマーがコポリエステルまたはコポリカーボネートであることは必要とされない。ビニルナフタレン、スチレン、エチレン、無水マレイン酸、アクリレート、メタクリレートなどのモノマーから作製されたビニルポリマー及びコポリマーを使用してもよい。ポリエステル及びポリカーボネート以外の縮合ポリマーもまた有用であることがあり、例には、ポリスルホン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアミック酸、ポリイミドなどがある。ナフタレン基及び塩素、臭素及びヨウ素などのハロゲンは、選択されたポリマーの屈折率を所望のレベル（1.59から1.69まで）に増大させて偏光子について横方向に対応したPENの屈折率を実質的に整合させるのに有用である。アクリレート基及びフ

ッ素は、鏡に使用するために屈折率を減少させるのに特に有用である。

【0081】

一軸複屈折性の系の光学特性及び設計の問題点を論じることとする。上に論じたように、一軸複屈折性材料の一般的な条件は、 $n_x = n_y \neq n_z$ である。従って図26のそれぞれの層102及び104が一軸複屈折である場合、 $n_{1x} = n_{1y}$ 及び $n_{2x} = n_{2y}$ である。本考察のために、層102は層104より平面内の屈折率が大きく、従ってx及びy方向の両方で $n_1 > n_2$ であると仮定する。一軸複屈折性の多層系の光学的性質を、 n_{1z} 及び n_{2z} の値を変えることによって調整し、異なったレベルの正または負の複屈折性を導入することができる。いろいろな屈折率の間の関係は直接に測定することができ、または、一般的な関係を、本明細書に記載したように、得られたフィルムのスペクトルの分析によって間接的に観察してもよい。

【0082】

鏡の場合、それぞれの偏光及び入射面の光について所望の平均の透過率は概して、鏡の意図された用途に依存する。可視スペクトル中の100ナノメートルのバンド幅にわたる狭いバンド幅の鏡について垂直な入射のそれぞれの延伸方向に沿う平均の透過率は、望ましくは30%より小さく、好ましくは20%より小さく、より好ましくは10%より小さい。部分的な鏡について垂直な入射のそれぞれの延伸方向に沿う望ましい平均の透過率は、個々の適用に依存して、例えば、大体、10%~50%の範囲であり、例えば、大体、100nm~450nmのバンド幅をカバーすることができる。高効率の鏡については、可視スペクトル(400~700nm)について垂直な入射のそれぞれの延伸方向に沿う平均の透過率は、望ましくは10%より小さく、好ましくは5%より小さく、より好ましくは2%より小さく、更により好ましくは1%より小さい。更に、不斉の鏡は、特定の適用のために望ましいことがある。このような場合、1つの延伸方向に沿う平均の透過率は、例えば、望ましくは50%より小さくてもよく、他方、他の延伸方向に沿う平均の透過率は望ましくは、例えば、可視スペクトル(400~700nm)バンド幅にわたり、または可視スペクトルにわたり及び近赤外(例えば、400~850nm)中まで、20%より小さくてもよい。

【0083】

上に記載した等式1を用いて、図26に示したような2つの層で構成された一軸複屈折性の系の単一境界面の反射率を求めることができる。s偏光について、等式2は、等方性のフィルムの場合のそれとまったく同じである($n_x = n_y = n_z$)ので、等式1だけが調べられる必要がある。図解のために、フィルムの屈折率の、一般的であるがいくつかの固有の値が与えられる。 $n_{1x} = n_{1y} = 1.75$ 、 n_{1z} =変数、 $n_{2x} = n_{2y} = 1.50$ 、及び n_{2z} =変数とする。この系のいろいろな可能なブルースター角を示すために、周囲の等方性の媒体について屈折率無し=1.60である。

【0084】

図15は、等方性の媒体から複屈折性の層まで、 n_{1z} が数値的に n_{2z} 以上である場合($n_{1z} > n_{2z}$)について、p偏光の入射について反射率対角度の曲線を示す。図15に示した曲線は、次のz屈折率の値に対するものである。a) $n_{1z} = 1.75$ 、 $n_{2z} = 1.50$ 、b) $n_{1z} = 1.75$ 、 $n_{2z} = 1.57$ 、c) $n_{1z} = 1.70$ 、 $n_{2z} = 1.60$ 、d) $n_{1z} = 1.65$ 、 $n_{2z} = 1.60$ 、e) $n_{1z} = 1.61$ 、 $n_{2z} = 1.60$ 、及びf) $n_{1z} = 1.60 = n_{2z}$ 。 n_{1z} が n_{2z} に接近するとき、ブルースター角度、反射率がゼロになる角度、が増大する。曲線a-eは強く角に依存している。しかしながら、 $n_{1z} = n_{2z}$ (曲線f)であるとき、反射率に対する角の依存はない。換言すれば、曲線fの反射率は、すべての入射角について一定である。その時点で、等式1が角に非依存の形に還元する： $(n_{2o} - n_{1o}) / (n_{2o} + n_{1o})$ 。 $n_{1z} = n_{2z}$ であるとき、ブルースター効果がなく、すべての入射角について一定の反射率がある。

【0085】

図16は、 n_{1z} が数値的に n_{2z} 以下である場合について反射率対入射角の曲線を示す。光は等方性の媒体から複屈折の層まで入射する。これらの場合については、反射率は入射角によって単調に増大する。これは、s偏光について観察される性質である。図16の曲線aは、s偏光についての1つだけの場合を示す。曲線b-eは、 n_z のいろいろな値について、以下の順序において、p偏光の

場合を示す。b) $n_{1z}=1.50$ 、 $n_{2z}=1.60$ 、c) $n_{1z}=1.55$ 、 $n_{2z}=1.60$ 、d) $n_{1z}=1.59$ 、 $n_{2z}=1.60$ 、及びe) $n_{1z}=1.60=n_{2z}$ 。また、 $n_{1z}=n_{2z}$ (曲線e) のとき、ブルースター効果がなく、すべての入射角について一定の反射率がある。

【0086】

図17は図15及び16と同じ場合を示すが、屈折率無し=1.0の入射媒体(空気)についてである。図17の曲線は、屈折率 $n_{2x}=n_{2y}=1.50$ 、 $n_{2z}=1.60$ の正の一軸性の材料と、 $n_{1x}=n_{1y}=1.75$ 、及び n_{1z} の値が、上から下まで、以下の順序、a) 1.50、b) 1.55、c) 1.59、d) 1.60、f) 1.61、g) 1.65、h) 1.70、及びi) 1.75の値を有する負の一軸複屈折性の材料についてプロットされる。また、図15及び16に示したように、 n_{1z} 及び n_{2z} の値が整合するとき(曲線d)、反射率に対する角の依存はない。

【0087】

図15、16及び17は、1つのフィルムのz軸の屈折率が他のフィルムのz軸の屈折率に等しいとき、1つのタイプの性質のから別のタイプへのクロスオーバーが起こることを示す。これは、負及び正の一軸複屈折性、及び等方性の材料のいろいろな組合せについて当てはまる。ブルースター角度がより大きいかまたはより小さい角にシフトされる他の状態が存在する。

【0088】

平面内の屈折率とz軸の屈折率との間のいろいろな可能な関係を図18、19及び20に示す。前記の縦軸は屈折率の相対的な値を示し、水平軸はいろいろな状態を分離するために用いられる。それぞれの図は2つの等方性フィルムから左側で始まり、そこでz屈折率は平面内の屈折率に等しい。右側に進むとき、平面内の屈折率は一定に維持され、いろいろなz軸屈折率は増大または減少し、相対的な量の正または負の複屈折性を示す。

【0089】

図15、16及び17に関して上に記載したケースを図18に示す。材料1の平面内の屈折率は材料2の平面内の屈折率より大きく、材料1は負の複屈折性を

有し（平面内の屈折率より小さい n_{1z} ）、及び材料2は正の複屈折性を有する（平面内の屈折率より大きい n_{2z} ）。ブルースター角度が消失し反射率がすべての入射角について一定である地点は、2つの z 軸屈折率が等しい地点である。この地点は、図15の曲線f、図16の曲線e、または図17の曲線dに相当する。

【0090】

図19において、材料1は、材料2より高い平面内の屈折率を有するが、材料1は正の複屈折性を有し、材料2は負の複屈折性を有する。この場合、ブルースターの最小は角度のより小さい値に移行することができるだけである。

【0091】

図18及び19は、2つのフィルム的一方が等方性である制限的なケースに有効である。前記の2つのケースは、材料1が等方性であり、材料2が正の複屈折性を有するか、または材料2が等方性であり、材料1が負の複屈折性を有するケースである。ブルースター効果がない地点は、複屈折性の材料の z 軸屈折率が等方性のフィルムの屈折率に等しい地点である。

【0092】

別のケースは両方のフィルムが同じタイプ、すなわち、共に負の複屈折性であるか、または共に正の複屈折であるケースである。図20は、両方のフィルムが負の複屈折性を有するケースを示す。しかしながら、2つの正の複屈折性の層のケースが図20に示した2つの負の複屈折性の層のケースに類似していることが理解されよう。前と同様に、ブルースターの最小値は、一方の z 軸屈折率が他方のフィルムの z 軸屈折率に等しいか、またはクロスする場合に限り、除かれる。

【0093】

更に別のケースは、2つの材料の平面内の屈折率が等しいが z 軸屈折率は異なる場合に起こる。図18～20に示されるすべての3つのケースのサブセットであるこのケースでは、何れの角度でも s 偏光について反射は起こらず、 p 偏光の反射率は入射角の増大によって単調に増大する。このタイプの物品は、入射角が増大するときに p 偏光の反射率の増大があり、 s 偏光に対して透明である。この物品は、「 p -偏光子」と称される。

【0094】

一軸複屈折の系の性質について記載した上に記載した原理及び設計の問題点を、多種多様な状況及び出願のために所望の光学効果を有する多層積層体を作製するために適用することができる。多層積層体中の層の屈折率を操作及び調整して、所望の光学特性を有する装置を製造することができる。多くの負及び正の一軸複屈折性の系をいろいろな平面内及び z 軸屈折率で作製することができ、多くの有用な装置を本明細書に記載した原理を用いて設計及び作製することができる。

【0095】

本発明の反射偏光子は、眼科用レンズ、鏡及び窓などの光学素子に有用である。前記の偏光子は、サングラスで流行りの鏡に似た外見を特徴とする。更に、PENは、可視スペクトルの端まで効率的に紫外線を吸収する、非常に良好な紫外線フィルターである。本発明の反射偏光子は、薄い赤外線シート偏光子としてもまた有用である。

【0096】

前記の偏光子については、前記のシートは好ましくは、単一の方法に延伸することによって配向されており、PEN層の屈折率は、配向された及び横方向に平行な偏光面を有する入射光線の間大きな差を示す。平面内の軸（フィルムの表面に平行な軸）に対応した屈折率は、偏光面がその軸と平行している、平面に偏光した入射光の有効屈折率である。配向された方向の意味は、フィルムが延伸される方向である。横方向の意味は、フィルムが配向される方向に直交した、フィルムの平面内の方向である。

【0097】

前記の偏光子について、PEN／選択されたポリマー層は、対応する屈折率が好ましくは実質的に等しい少なくとも1つの軸を有する。一般に横軸である、その軸に対応する屈折率の整合は、その偏光面の光の反射を実質的に生じない。前記の選択されたポリマー層はまた、延伸方向に対応した屈折率の減少を示すことがある。前記の選択されたポリマーの負の複屈折性は、横方向に平行したその偏光面を有する光の反射がごくわずかであるまま、配向軸に対応した隣接する層の屈折率の間の差を増大させる利点を有する。延伸後の横軸に対応した隣接する層

の屈折率は、0.05より小さいのがよく、好ましくは0.02より小さいのがよい。別の可能性は、前記の選択されたポリマーが延伸することにより若干の正の複屈折性を示すということであるが、これを、熱処理においてPEN層の横軸の屈折率を整合させるために緩和することができる。この熱処理の温度は、PEN層の複屈折性を緩和するほど高い温度でないのがよい。

【0098】

本発明の偏光子のための好ましい選択されたポリマーは、20モルパーセント～80モルパーセントのナフタレンジカルボン酸またはジメチルナフタレートなどのそのエステル及び20モルパーセント～80モルパーセントのイソフタルまたはテレフタル酸またはジメチルテレフタレートなどのそれらのエステルをエチレングリコールと反応させた反応生成物のコポリエステルである。本発明の範囲内の他のコポリエステルは上に記載した特性を有し、約1.59～1.69の横軸に対応した屈折率を有する。もちろん、前記のコポリエステルはPENと共押出可能でなければならない。他の好適なコポリエステルは、イソフタル酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、二安息香酸、テレフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸またはシクロヘキサンジカルボン酸を主成分とする。前記のコポリエステルの他の好適な変型には、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、4-ヒドロキシジフェノール、プロパンジオール、ビスフェノールA、及び1,8-ジヒドロキシビフェニル、または1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンをジオール反応物として使用することなどが挙げられる。前記のモノマーの屈折率の容量平均は、有用なコポリエステルを作製するのに良い規準である。更に、PENのガラス転移温度と共存できるガラス転移温度を有すると共に約1.59～1.69の横軸に対応した屈折率を有するコポリカーボネートもまた、本発明の選択されたポリマーとして有用である。前記の押出し系において2つ以上のポリマーのエステル交換によるコポリエステルまたはコポリカーボネートの形成は、実行可能な選択されたポリマーに対する別の可能な経路である。

【0099】

図26を参照して、2成分の直交した二軸複屈折性の系及び得られた光学特性に影響を与える設計の問題点が記載される。また、前記の系は多くの層を有することができるが、1つの境界面での光学的性質を調べることによって、積層体の光学的性質の理解が得られる。

【0100】

広範囲の入射角について、1つの軸に平行なその偏光面を有する光の高い反射率を提供し、同時に、広範囲の入射角について他の軸に平行なその偏光面を有する光の低い反射率及び高い透過率を有するように、二軸複屈折性の系を設計することができる。結果として、前記の二軸複屈折性の系は偏光子の働きをし、一方の偏光の光を反射し、他方の偏光の光を透過する。それぞれのフィルムの3つの屈折率、 n_x 、 n_y 及び n_z を制御することによって、所望の偏光子の性質を得ることができる。また、本明細書に記載したように、屈折率を直接に測定することができるか、または、得られたフィルムのスペクトルの分析によって間接的に観察することができる。

【0101】

図26をまた参照して、フィルムの屈折率に以下の値を具体例として与える。 $n_{1x}=1.88$ 、 $n_{1y}=1.64$ 、 n_{1z} =変数、 $n_{2x}=1.65$ 、 n_{2y} =変数、及び n_{2z} =変数。前記の x 方向は吸光方向と称され、 y 方向は透過方向と称される。

【0102】

等式1を用いて、延伸(xz 平面)方向または非延伸(yz 平面)方向のどちらかの入射面を有する光の2つの重要なケースについて二軸複屈折性の系の角の性質を予想することができる。前記の偏光子は、1つの偏光方向で鏡であり、他の方向で窓である。延伸方向において、数百の層を有する多層積層体における $1.88-1.65=0.23$ の大きな屈折率の差は、 s 偏光の非常に高い反射率をもたらす。 p 偏光について、いろいろな角度の反射率は、 n_{1z}/n_{2z} 屈折率の差に依存する。

【0103】

多くの用途において、理想的な反射偏光子は、すべての入射角において、1つの軸（いわゆる吸光軸）に沿う高い反射率を有し、他の軸（いわゆる透過軸）に沿うゼロの反射率を有する。偏光子の透過軸について、当該のバンド幅にわたり、及び同様に当該の角度の範囲にわたり透過軸の方向に偏光した光の透過を最大にすることが概して望ましい。100 nmのバンド幅にわたる狭いバンドの偏光子の垂直な入射の平均透過率は、望ましくは少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも90%である。100 nmのバンド幅にわたる狭いバンドの偏光子のp偏光の垂直線から60度の（透過軸に沿って測定された）平均透過率は、望ましくは少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも80%である。

【0104】

可視スペクトル（300 nmのバンド幅に対して400–700 nm）にわたる透過軸での偏光子について垂直な入射での平均透過率は、望ましくは少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも85%、更により好ましくは少なくとも90%である。400–700 nmの偏光子について垂直線から60度の（透過軸に沿って測定された）平均透過率は、望ましくは少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも80%、更により好ましくは少なくとも90%である。

【0105】

特定の用途について、オフノーマル角の透過軸での高い反射率が好ましい。透過軸に沿う偏光の平均反射率は、垂直線から少なくとも20度の角度で20%より大きいのがよい。

【0106】

若干の反射率が透過軸に沿って存在する場合、オフノーマル角の偏光子の効率は低減させられることがある。透過軸に沿う反射率がいろいろな波長について異なっている場合、色が透過光の中に導入されることがある。前記の色を測定する方法は、当該の波長範囲にわたり選択された角度での透過率の2乗平均（RMS）値を求めることである。RMS色の%、 C_{RMS} を等式：

【数3】

$$C_{RMS} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} ((T - \bar{T})^2)^{1/2} d\lambda}{\bar{T}}$$

に従って求めることができ、式中、範囲 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ が当該の波長範囲、またはバンド幅であり、 T が透過軸に沿う透過率であり、 \bar{T} が当該の波長範囲の透過軸に沿う平均の透過率である。

【0107】

弱い色の偏光子が望ましい用途については、RMS色の%は、垂直線から少なくとも30度、好ましくは垂直線から少なくとも45度、更により好ましくは垂直線から少なくとも60度の角度で、10%より少ない、好ましくは8%より少ない、より好ましくは3.5%より少ない、更により好ましくは2.1%より少ないのがよい。

【0108】

好ましくは、反射偏光子は、個々の用途のための透過軸に沿う所望のRMS色の%と当該のバンド幅にわたり吸光軸に沿う所望の大きさの反射率とを組み合わせる。例えば、約100nmのバンド幅を有する狭いバンドの偏光子について、垂直な入射での吸光軸に沿う平均の透過率は、望ましくは50%より小さく、好ましくは30%より小さく、より好ましくは10%より小さく、更により好ましくは3%より小さい。可視範囲のバンド幅(400~700nm、または300nmのバンド幅)を有する偏光子について、垂直な入射での吸光軸に沿う平均の透過率は、望ましくは40%より小さく、より望ましくは25%より小さく、好ましくは15%より小さく、より好ましくは5%より小さく、更により好ましくは3%より小さい。

【0109】

平面内の y の屈折率が整合させられていても、透過軸に平行なその偏光面を有

する光について、オフノーマル角での反射率が、大きな z 屈折率の不整合によって生じさせられることがある。得られた系は従って p の大きな反射率を有し、 s 偏光に対して高度に透明である。このケースは、上記の鏡のケースの分析で「 p 偏光子」と称された。

【0110】

一軸延伸偏光子については、性能は、すべての3つ（ x 、 y 、及び z ）の方向の交互層の屈折率の間の関係に依存する。本明細書に記載したように、高い効率の偏光子の y 及び z の屈折率の差を最小にすることが望ましい。 y 屈折率の不整合の導入が、 z 屈折率の不整合を埋め合わせるために記載される。意図的に加えられるか自然に生じるかにかかわらず、何れの屈折率の不整合も若干の反射をもたらす。従って、重要なファクターは、 y 及び z 屈折率の差より x 屈折率の差を大きくすることである。反射率は延伸方向及び非延伸方向の屈折率の差の関数として急速に増大するため、 $\Delta n_y / \Delta n_x$ 及び $\Delta n_z / \Delta n_x$ の比は、直交した軸に沿う高い透過率を保持したまま、当該のバンド幅の全体にわたり及び同様に広範囲の角度にわたり1つの軸に沿う高い吸光を有する偏光子を得るために最小にされるのがよい。0.05、0.1または0.25より小さい比は許容範囲内である。理想的には、比 $\Delta n_z / \Delta n_x$ は0であるが、0.25または0.5より小さい比もまた有用な偏光子を作り出す。

【0111】

図21は、PEN/c o PENの800層の積層体について、非延伸方向のその入射面を有する p 偏光の 75° の（ $-\log [1-R]$ ）としてプロットされた）反射率を示す。前記の反射率は、可視スペクトル（400～700nm）の全体にわたる波長の関数としてプロットされる。550nmの曲線aの適切な屈折率は、 $n_{1y}=1.64$ 、 $n_{1z}=1.52$ 、 $n_{2y}=1.64$ 及び $n_{2z}=1.63$ である。モデル積層体の設計は、四分の一波長対の線状の厚さ勾配であり、各々の対の厚さは、 $d_n = d_0 + d_0 (0.003)^n$ によって与えられる。すべての層は、ガウス分布及び5%の標準偏差を有するランダムな厚さ誤差を与えられた。

【0112】

曲線 a は、透過軸（y 軸）に沿って可視スペクトルの全体にわたり高いオフアキシス反射率を示し、異なった波長が異なったレベルの反射を示すことを示す。これは、大きな z 屈折率の不整合のためである（ $n_z = 0.11$ ）。スペクトルは層厚さ誤差、及びフィルムキャリパなどの空間的不均等に敏感であるので、これは非常に不均等且つ「カラフルな」見えを有する二軸複屈折性の系を生じる。高度の色が特定の用途のために望ましいことがあるが、オフアキシスカラーの度合いを制御し、液晶ディスプレイまたは他のタイプのディスプレイなど、均一な、弱い色の見えを必要とするそれらの用途のためにそれを最小にすることが望ましい。

【0113】

オフアキシス反射率、及びオフアキシスカラーを最小にするために、s 偏光の反射率を最小に維持したまま、オフアキシスのブルースター状態を生じる非延伸の平面内の屈折率（ n_{1y} 及び n_{2y} ）に屈折率の不整合を導入することができる。

【0114】

図 22 は、二軸複屈折性の系の透過軸に沿う反射率を低減させるときに、y 屈折率の不整合を導入する効果を探る。 $n_{1z} = 1.52$ 及び $n_{2z} = 1.63$ （ $n_z = 0.11$ ）に関して、以下の条件が p 偏光についてプロットされる。： a) $n_{1y} = n_{2y} = 1.64$ 、b) $n_{1y} = 1.64$ 、 $n_{2y} = 1.62$ 、c) $n_{1y} = 1.64$ 、 $n_{2y} = 1.66$ 。曲線 a は、平面内の屈折率 n_{1y} 及び n_{2y} が等しい反射率を示す。曲線 a は、 0° で最小の反射率を有するが、 20° の後に急に増大する。曲線 b については、 $n_{1y} > n_{2y}$ であり、反射率が急に増加する。 $n_{1y} < n_{2y}$ である曲線 c は、 38° で最小の反射率を有し、その後急に増大する。相当な反射が、曲線 d によって示されるように、 $n_{1y} \cdot n_{2y}$ のために s 偏光についても生じる。図 22 の曲線は、y 屈折率の不整合（ $n_{1y} - n_{2y}$ ）のサインが、最小のブルースターが存在するように z 屈折率の不整合（ $n_{1z} - n_{2z}$ ）と同じであるのが望ましいことを示す。 $n_{1y} = n_{2y}$ のケースについては、s 偏光の反射率が全ての角度でゼロになる。

【0115】

層の間の z 軸屈折率の差を低減させることによって、オフアクシス反射率を更に低減させることができる。 n_{1z} が n_{2z} と等しい場合、図 17 は、前記の吸光軸は更に、垂直な入射においてと同様にオフ角で高い反射率を有し、両方の屈折率が整合するので（例えば、 $n_{1y} = n_{2y}$ 及び $n_{1z} = n_{2z}$ ）、何れの角度においても反射が非延伸軸に沿って生じないことを示す。

【0116】

2つの y 屈折率及び2つの z 屈折率の正確な整合は、いくつかの多層系では可能でないことがある。 z 軸の屈折率が偏光子構造体において整合しない場合、わずかな不整合を導入することが、平面内の屈折率 n_{1y} 及び n_{2y} について望ましいことがある。それぞれの y 屈折率を増大または減少させるために前記の材料の層の一方または両方の中に付加的な成分をブレンドすることによって、これを行うことができる。第2の樹脂を高度に複屈折性の層を形成するポリマー中にまたは前記の選択されたポリマー層中のどちらかにブレンドして、垂直軸及びオフノーマル角の透過軸に対する反射を改良するか、または吸光軸において偏光した光に対する偏光子の吸光を改良してもよい。第2のブレンドされた樹脂は、配向の後に前記のポリマー層の結晶度及び屈折率を改良することによって、これを遂行してもよい。

【0117】

別の例が図 23 にプロットされ、 $n_{1z} = 1.56$ 及び $n_{2z} = 1.60$ ($n_z = 0.04$) となり、 y 屈折率は以下の通りである。a) $n_{1y} = 1.64$ 、 $n_{2y} = 1.65$ 、b) $n_{1y} = 1.64$ 、 $n_{2y} = 1.63$ 。曲線 c は、両方のケースの s 偏光に対するものである。 y 屈折率の不整合のサインが z 屈折率の不整合と同じである曲線 a は、最も小さいオフ角の反射率をもたらす。

【0118】

75° の入射角のフィルムの 800 層の積層体の計算されたオフアクシス反射率は、図 21 の曲線 b としてプロットされる。図 21 の曲線 b と曲線 a との比較は、曲線 b にプロットされた条件について、はるかにより少ないオフアクシス反射率が存在し、このためより弱い知覚色及びより良好な均一性があることを示す。 550 nm での曲線 b の適切な屈折率は、 $n_{1y} = 1.64$ 、 $n_{1z} = 1.5$

6、 $n_2 y = 1.65$ 及び $n_2 z = 1.60$ である。

【0119】

図24は、p偏光について図26との関係で論じたオフアクシス反射率を要約する等式1の輪郭プロットを示す。非延伸方向に関連した4つの独立した屈折率は、2つの屈折率の不整合、 n_z 及び n_y に還元される。前記のプロットは、15度のインクリメントの 0° から 75° までのいろいろな入射角の6つのプロットの平均である。前記の反射率は、 0.4×10^{-4} の一定のインクリメントで、輪郭aについて 0.4×10^{-4} から輪郭jについて 4.0×10^{-4} の範囲である。前記のプロットは、1つの光軸に沿う屈折率の不整合によって生じた高い反射率が他の軸に沿う不整合によって相殺され得ることを示す。

【0120】

従って、二軸複屈折性の系の層の間のz屈折率の不整合を低減させることによって、及び／または、ブルースター効果を生じるy屈折率不整合を導入することによって、オフアクシス反射率、従ってオフアクシスカラーは、多層反射偏光子の透過軸に沿って最小にされる。

【0121】

狭い波長範囲にわたり機能する狭いバンドの偏光子もまた、本明細書に記載された原理を用いて設計することができることも指摘されよう。これらにより、例えば、赤、緑、青色、シアン、マゼンタ、または黄色のバンドの偏光子を製造することができる。

【0122】

理想的な反射偏光子は、一方の偏光のすべての光を透過し、他方の偏光のすべての光を反射するのがよい。両側に透明な光学接着剤でガラスにまたは別のフィルムにラミネートされない場合、空気／反射偏光子境界面の表面反射は、所望の偏光の光の透過率を低減させる。従って、反射防止（AR）コーティングを反射偏光子に加えることがある場合には有用である場合がある。ARコーティングは好ましくは、空気中でPENを主成分とする偏光子のために屈折率1.64のフィルムの反射を除くように設計されるが、その理由は、それが非延伸（y）方向のすべての層の屈折率であるからである。延伸方向の交互に入れ替わる屈折率の

積層体は表面反射が存在または存在しないにかかわらず非常に高い反射係数を有するため、同じコーティングは本質的に延伸す方向に影響を及ぼさない。従来技術に周知の何れのARコーティングを適用することもできるが、ただし、前記のコーティングが被覆される多層フィルムを過熱したり、または損なわないものとする。典型的なコーティングは、(PENを主成分とする材料について)、理想的には1.64の平方根に近い屈折率を有する、低屈折率の材料の四分の一波長の厚さのコーティングである。

【0123】

前記の基材中の層の数は、フィルム厚さ、可撓性、及び経済性の理由から層の最小の数を用いて所望の光学特性を達成するように選択される。偏光子及び鏡の両方のケースにおいて、層の数は好ましくは約10,000より少なく、より好ましくは約1,000より少ない。

【0124】

配向された結晶性または部分的に結晶性のポリマーなどの複屈折性のポリマーで垂直でない入射角のためにAR構造体を設計するとき、更に別の基準が考慮されなくてはならない。これらの場合、屈折率の異方性を説明することが必要である。換言すれば、垂直でない角度について、前記の反射は、支持材料及びAR構造体の両方について、フィルム平面に垂直な屈折率並びに平面内の屈折率に依存する。2つの平面内の屈折率が異なっている(二軸複屈折性)場合、これらの差をすべての入射角について考慮に入れなくてはならない。

【0125】

図3は、PET支持材料の上に堆積した交互のTHV及びPEN層からなる4層のAR構造体の計算された反射率を示す。前記の空気境界面の近く層から始まる屈折率の順序は、1.37/1.74/1.37/1.74/1.65(PET)である。前記の反射率は、垂直な入射の非偏光(曲線a)について、垂直線に対して60(のs偏光(曲線s)、及び垂直線に対して60(のp偏光(曲線p))について計算される。

【0126】

図6は、PET支持材料の上に堆積した交互のPEN及びPMMA層からなる

44層のAR構造体について計算された透過率を示す。前記の透過率は、垂直な入射の、非偏光について計算される。

【0127】

製造

AR構造体は、例えば、係属中の米国特許出願第08/402,041号に記載されているようなフィードバック方法を用いて共押出しすることによって製造されてもよい。前記のAR構造体が単層または多層ポリマー基材に光学的に結合される場合、前記の物品は好ましくは、単一の工程で物品を形成するためにAR構造体を前記の基材と共押出して形成される。

【0128】

光学的に薄いAR層の共押出しは、不安定なポリマー流を引き起こす押出し系の剪断力のために困難であることがある。薄い層の押出しコーティングはまた、制御することが難しいことがある。従って、光学的に薄いAR層を作製するために、相対的に厚いポリマー層を押し出し、次に得られた材料を延伸して所望の最終厚さを生じることが概して好ましい。前記の延伸方法はまた、延伸の大きさに対応した配向度で、特定のポリマーの配向をもたらす。

【0129】

共押出の間に生じた剪断力の効果はまた、物品を形成するときに1つ以上の相対的に厚い「表皮層」を共押出しすることによって低減することができる。図1Bに示すように、物品112は、押出しの間に生じた剪断力の多くを吸収する表皮層110を提供される。1つの単純化された構造において、表皮層110は、AR層114の上に置かれ、AR層114は基材116の上にある。表皮層110の組成物を適切に選択することによって、表皮層110を、物品112の全てまたは一部分から取り除くことができる。最終物品112が延伸される場合、表皮層110を延伸前または後に取り除くことができる。共押出し方法において1つ以上の表皮層が存在することもまた、多層AR積層体の製造を助けることがある。

【0130】

表皮層のための好適な材料には、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びアタク

チックポリスチレンなどの共押出可能なポリマーなどがある。これらの材料は概して、AR層のたいていの好適な材料に強く付着しない。表皮層を付加することにより、AR層を構造上の損害を伴わずに押し出すことができ、必要ならば、引き続いて延伸して光学的に薄い層を形成することができる。

【0131】

厚い「表皮層」は、THV-500フルオロポリマーなどの相対的に低い屈折率($n=1.36$)を有するポリマーから作製されるならば、反射率を低減させるときにAR層としてそれ自体有用であることがある。例えば、THV AR層を提供されたPET支持体の場合、空気/THV境界面は光の約2.33%だけを反射する。前記のTHV/PET界面は0.93%を反射する。無被覆のPET($n=1.65$)は6.0%を反射するので、THV表皮層を用いることにより、この値を3.26%に低減させる。PET/THV境界面の0.93%の反射値は、1つ以上の中間層を取り入れることによって、またはPET及びTHV-500の両方と混和性である第3のポリマーを用いて屈折率をグレーディングすることによって更に低減され得る。

【0132】

別の表皮層を伴う設計を図2Bに示す。基材が一方の側だけにAR構造体を提供されるケースに有用なこの設計において、2つのAR積層体140は、中間物品146のほぼ中央に置かれる。前記の2つのAR積層体は、内部の表皮層142によって分離される。基材144は外へ方向づけられている。この構造から、表皮層142をそれぞれのAR積層体140を形成する層から分離することによって、2つの物品148、150を後に形成することができる。このようにして、AR積層体は押出しプロセスの間に高剪断を受けない。必要ならば、付加的なAR積層体及び/または表皮層を外面に沿って押出すことができる。

【0133】

共押出し及び(存在する場合)表皮層の除去後に、付加的な材料をAR構造体の最も外側の層の上に堆積させてもよく、その場合、前記の積層体は、これらの層の存在下のファクター及び積層体の光学特性に及ぼすそれらの影響に対するコンピュータモデル化を用いて予備設計される。例えば、酸化アルミニウム、ジル

コニア、シリカ、チタニア、及びそれらの組合せなどの無機材料を、ゾルーゲルの形で堆積させることができる。他の無機材料、例えば、インジウム・スズ酸化物の他、銀またはアルミニウムなどの金属を、AR構造体の最も外側の層に蒸気塗布することができる。必要ならば、上に記載したように、次いで、得られた構造体にフルオロポリマーを溶液塗布してハイブリッドAR構造体を形成することができる。前記のフルオロポリマーはまた、AR構造体の最も外側の層に直接に溶液塗布されてもよい。

【0134】

用途

前記のAR構造体はいろいろな用途で有用である。個々の設計は、用途に基づいて選択される。

【0135】

図4は、反射防止特性を提供するように基材に光学的に結合されてもよい物品200を示す。より高い光学透過率及び／または減少したグレアが望ましい用途に有用である。代表的な支持体には、例えば、ゴーグル、メガネ、ディスプレイウィンドー、ペーパーラベルまたはシート、不透明だが光沢がある表面、照明器具、低温光電球、コンピュータモニター、及び液晶ディスプレイ（バックライト付き及びフロントライト付きの両方）などがある。

【0136】

物品200はまた、コーティングと支持体の間の固体／固体の境界面で生じる微細な反射さえ抑えることは望ましいときの写真乳剤などのコーティングのための支持体として有用である。このような物品は、任意に別の物品に光学的に結合されてもよい。前記のAR積層体は、単一層基礎フィルムとコーティングとの間の境界面の反射を除くのに役立つ。例えば、レーザー露光のために設計された写真乳剤の場合では、AR積層体は、乳剤の上及び下の両方の界面から反射された干渉性の光の干渉によって生じた典型的な「木目模様の」パターンを妨ぐ。

【0137】

物品200は、相対的に厚い、複屈折性の単一層基材202、前記の基材に光学的に結合された反射防止積層体204、及び所望の機械的、化学的、及び／ま

たは電気的特性を提供するための付加的な層206を特徴とする。層206は、最終物品の一部であってもよく、または可剥性、例えば、最終物品をもたらすために取り除かれる可剥性表皮層であってもよい。光学結合剤208は、物品200を支持体に固定するために用いられる。複屈折性のポリマー及び低屈折率のポリマーの交互層を特徴とする複数のポリマー層210を含む積層体204は、基材202の反射を除くように設計される。

【0138】

物品200は、基材202及び積層体204を単体の物品の形で共押出して、次に、予め決めた厚さが達せられるまで前記の物品を延伸することによって作製される。延伸することにより、上に記載した結晶性及び半結晶性のポリマーの場合の高い平面内の屈折率を生じる。

【0139】

基材202は、製造及び適用の間の取り扱いを容易にするために十分な機械的強度及び厚さを提供するように選択される。好ましい材料には、ガラス転移温度が積層体208を形成するポリマーのガラス転移温度以下である複屈折性の、歪み硬化材料などがある。基材202に好適な代表的なポリマーは、ポリエチレンテレフタレートである。

【0140】

基材202を用いずに物品200を作ることもまた可能である。このような構造体については、積層体204は、厚さが、例えば、約3～5ミクロンの範囲である自立したフィルムを形成するように、十分な数の層を含むのがよい。光学結合剤208は、積層体204の表面に直接に提供される。

【0141】

光学結合剤208は、前記の支持体及び物品200の両方を湿潤する何れの透明な材料であってもよい。一般に、前記の光学結合剤は光学接着剤、例えば、感圧接着剤またはエポキシ樹脂である。好ましくは、結合剤208の屈折率は基材202及び支持体の屈折率の間である。

【0142】

層206のための好適な材料には、前記の物品の表面エネルギー及び／または

摩擦係数を下げて前記の物品をきれいにしたりまたは表面摩耗を防ぐのを助けるコーティング、及び帯電防止または電磁干渉コーティングなどがある。層206はまた、可剥性または永久的のいずれかの保護表皮層の形であってもよい（その場合には、それが最終物品の一部になる）。例えば、物品200が基礎フィルムとコーティングとの間の境界面などの固体／固体の境界面で反射率を低減させるように設計される場合、層206は、屈折率を前記のコーティングの屈折率に整合させた永久表皮層の形であってもよい。層206は共押出後に適用されてもよいが、延伸前、または後のどちらかであってもよい。更に、多数の層が用いられてもよい。層206が最終物品の一部になるように設計されている全ての場合において、層206の厚さ及び屈折率は、AR積層体の光学設計の一部として含まれなくてはならない。

【0143】

物品200は任意に、基材202と結合剤208の間の機能性のコーティングまたはフィルム（図示せず）を含んでもよい。それは基材202の裏側に配置されるため、基材202の反対側に配置されたAR積層体204の設計または機能に影響を及ぼさない。図2Bに示した物品146は、基材144の裏側にこのようなコーティングを含んでもよい。好適なコーティングの例には、EMI遮蔽またはIR除去用の透明な導電フィルム、帯電防止フィルム、UV保護コーティング、光透過を制御する有色またはくすんだ灰色のコーティング、偏光コーティングなどがある。

【0144】

図2Aに示した物品は、それを支持体に貼り合わせないで用いてもよい。それは高い透明性が望ましい用途で有用である。例には、保護マスク、ゴーグル、断熱空気間隔を含む窓カバー、多窓ガラスのガラスウィンドー中の断熱層、オーバーヘッド突起透明物及び付属カバー、及びパッケージ用の高透明性の包装材料などがある。

【0145】

基材134を除くことは可能であり、その場合には、積層体132は単一の、自立したフィルムの形で提供される。所望の機械的、化学的、及び／または電気

的特性を提供するための1つ以上の層も含まれてもよい。例えば、マスク及びゴーグルの場合、例のために曇りを防ぐために親水性のコーティングを含むことが望ましいことがある。

【0146】

図5は、反射防止特性を提供するために支持体に光学的に結合されるか、またはそれだけで用いてもよい物品300を示す。それは、高い彩度及び低いグレアが望ましい用途で特に有用である。このような用途の例には、(高温及び低温鏡を含めて) 高い透過率及び鋭いスペクトルのカットオフを有するエッジフィルター、反射及び透過の両方で高い色の純度を有する反射カラーフィルター(例えば、ラベルストック、安全/検査用ラミネート、投写型ディスプレイ用のカラー・フィルター、可視色をの窓装飾物、赤外線反射ウインドーフィルム、着色接着剤裏付けテープ、着色ギフト包装、着色パッケージフィルム、広告用カラーフィルムなど)、多層ポリマー偏光子、及び低いグレアを有する多層引き裂き抵抗フィルムなどがある。

【0147】

図5に示すように、物品300は、両側を多層反射防止積層体304で囲んだ多層基材302を特徴とする。それぞれの積層体304は、順番に表皮層306、その後、別の多層反射防止積層体308を提供される。前者の例には、多層のポリマー偏光子及び鏡などがある。押出しの間に外側の反射防止積層体308を保護するために、物品300は更に、可剥性表皮層を提供されてもよい(図示せず)。物品300が分離支持体に適用するために設計される場合、反射防止積層体308の1つが除かれ、物品300を前記の支持体に結合するための光学結合剤で置き換えられてもよい。

【0148】

多層基材302は、反射防止積層体を付加することによって機能性を得るそれ自体の効用を有する物品であってもよく、または反射防止積層体に付加されて前記の反射防止積層体に付加的な機械的強度または剛性を与える基礎フィルムであってもよい。

【0149】

反射防止積層体304は、偏光子及び鏡などの多層光学のフィルム基材のケースで特に有用である。好ましくは、反射防止積層体304は、サイドバンドのリップルを抑え、それによって高反射率のバンドストップの外側の波長、またはエッジフィルターの低反射率側の均一に低い反射率を提供するのを助ける。表皮層306（それは反射防止積層体308及び反射防止積層体304の干渉効果を効率的に緩和する）もまた、それらが多層積層体302をより高屈折率の媒体中に浸漬することに等しいので、ストップバンドからの漸近サイドバンドのリップルを抑える。反射防止積層体308は更に、前記の物品からの反射源である空気／表皮の境界面を除くように作用する。

【0150】

他の実施態様は、以下のクレームの範囲内である。

【図面の簡単な説明】

【図1A】

単一層の反射防止（「AR」）構造体に光学的に結合された基材を特徴とする物品の略断面図である。

【図1B】

除去可能な表皮層がAR構造体上に配置されている、単一層のAR構造体に光学的に結合された基材を特徴とする物品の略断面図である。

【図2A】

多層AR構造体に光学的に結合された基材を特徴とする物品の略断面図である。

【図2B】

2つの構造体が内部表皮層によって分離されている多層AR構造体にそれぞれ光学的に結合された一对の基材を特徴とする物品の略断面図である。

【図3】

s偏光（カーブs）及びp偏光（カーブp）について垂直線に対してOE（曲線a）及び垂直に対して60°で計算された4層のTHV/PEN AR構造体に光学的に結合されたPET基材についての反射率対波長のプロットである。

【図4】

支持体に取り付けるために光学結合剤を提供され、更に、多層AR構造体に光学的に結合された基材を特長とする物品の略断面図である。

【図5】

表皮層によって分離された複数の反射防止積層体を提供された多層基材を特長とする物品の略断面図である。

【図6】

垂直線に対してOEで計算された44層のPEN/PMMA AR構造体に光学的に結合されたPET基材についての反射率対波長のプロットである。

【図7】

PMMA-PVDFがつなぎ層の働きをする81層のTHV/PMMA-PVDF/PC構造体に光学的に結合されたガラス基材についての透過率対波長のプロットである。

【図8】

本発明のPEN及びc o PEN層の屈折率の特徴を示すグラフ図である。

【図9】

図8に示した屈折率に対して50層のPEN/c o PENフィルム積層体の透過率のパーセントのコンピュータによってシミュレートされたデータのグラフ図である。

【図10】

均一に二軸延伸された300層のPEN/c o PET鏡の透過率のパーセントのコンピュータによってシミュレートされたデータのグラフ図である。

【図11】

1, 300nm付近の一次ピークを有する本発明の51層のI. R. 偏光子の測定された透過率のパーセントのグラフ図である。

【図12】

互いに貼り合わせられた本発明の8つの51層の偏光子の測定された透過率が一緒に積層した1パーセントのグラフ図である。

【図13】

本発明の204層の偏光子の測定された透過率のパーセントのグラフ図である

。

【図14】

互いに貼り合わせられた本発明の2つの204層の偏光子の測定された透過率のパーセントのグラフ図である。

【図15】

屈折率1.60の媒体中の一軸複屈折性の系についての反射率対角度のカーブを示す。

【図16】

屈折率1.60の媒体中の一軸複屈折性の系についての反射率対角度のカーブを示す。

【図17】

屈折率1.0の媒体中の一軸複屈折性の系についての反射率対角度のカーブを示す。

【図18】

一軸複屈折性の系についての平面内の屈折率と z 屈折率との間のいろいろな関係を示す。

【図19】

一軸複屈折性の系について平面内の屈折率と z 屈折率との間のいろいろな関係を示す。

【図20】

一軸複屈折性の系について平面内の屈折率と z 屈折率との間のいろいろな関係を示す。

【図21】

2つの異なった二軸複屈折性の系についてオフアクシス (off axis) 反射率対波長を示す。

【図22】

大きな z 屈折率の差を有する二軸複屈折性フィルム内に y 屈折率の差を導入する効果を示す。

【図23】

より小さい z 屈折率の差を有する二軸複屈折性フィルム内に y 屈折率の差を導入する効果を示す。

【図24】

図22及び23から情報をまとめる輪郭プロットを示す。

【図25a】

本発明の偏光子の図解である。

【図25b】

本発明の偏光子の図解である。

【図26】

単一境界面を形成するフィルムの2層の積層体を示す。

【図1A】

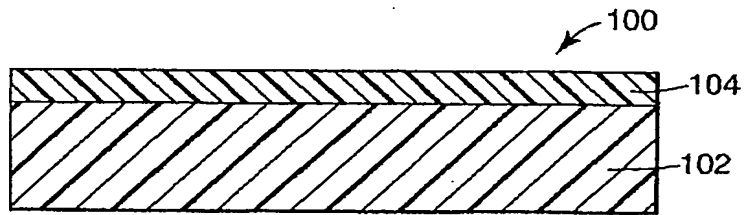


Fig. 1A

【図1B】

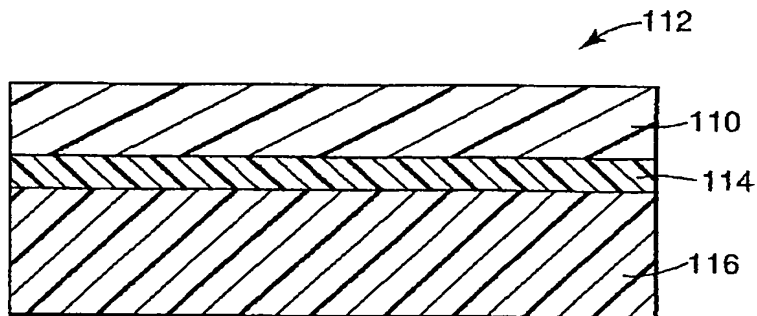


Fig. 1B

【図 2 A】

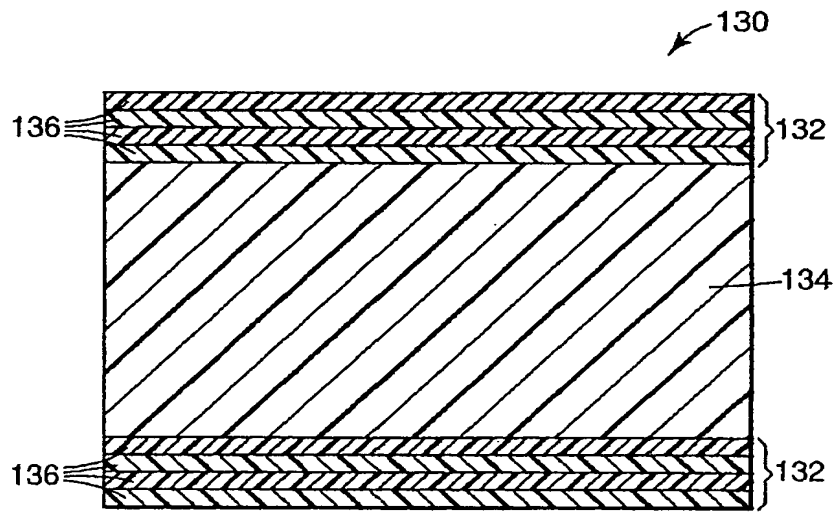


Fig. 2A

【図 2 B】

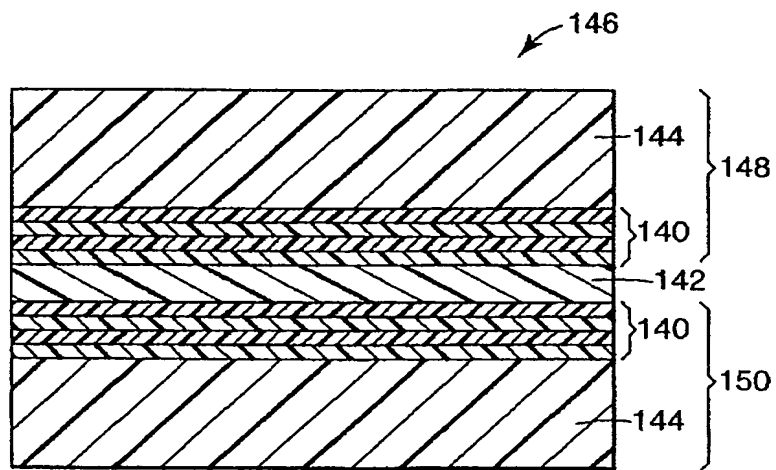


Fig. 2B

【図 3】

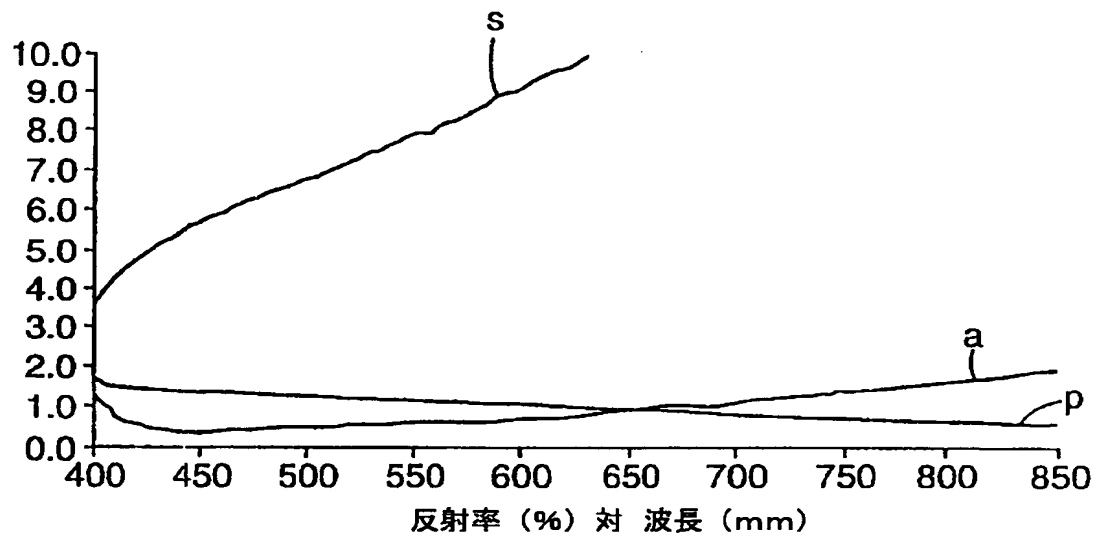


Fig. 3

【図 4】

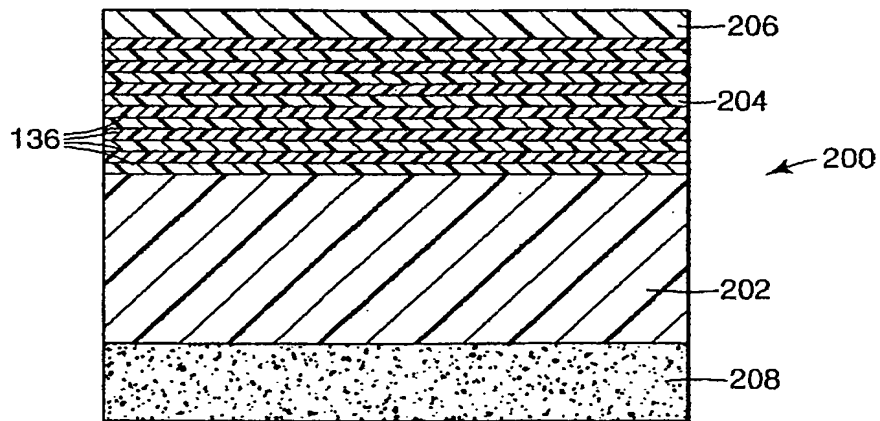


Fig. 4

【図 5】

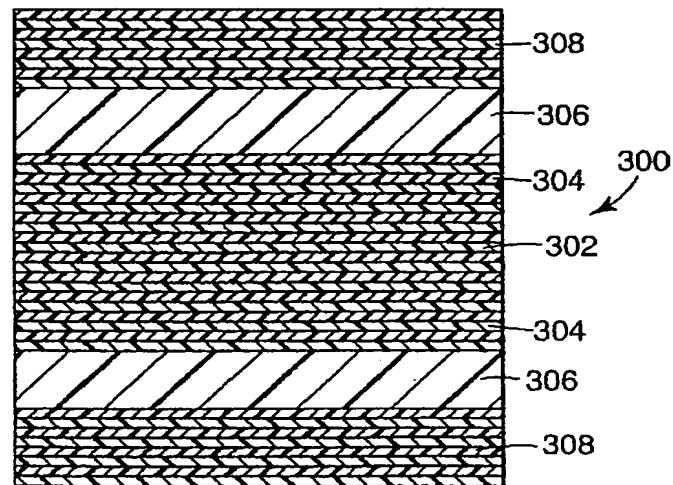


Fig. 5

【図 6】

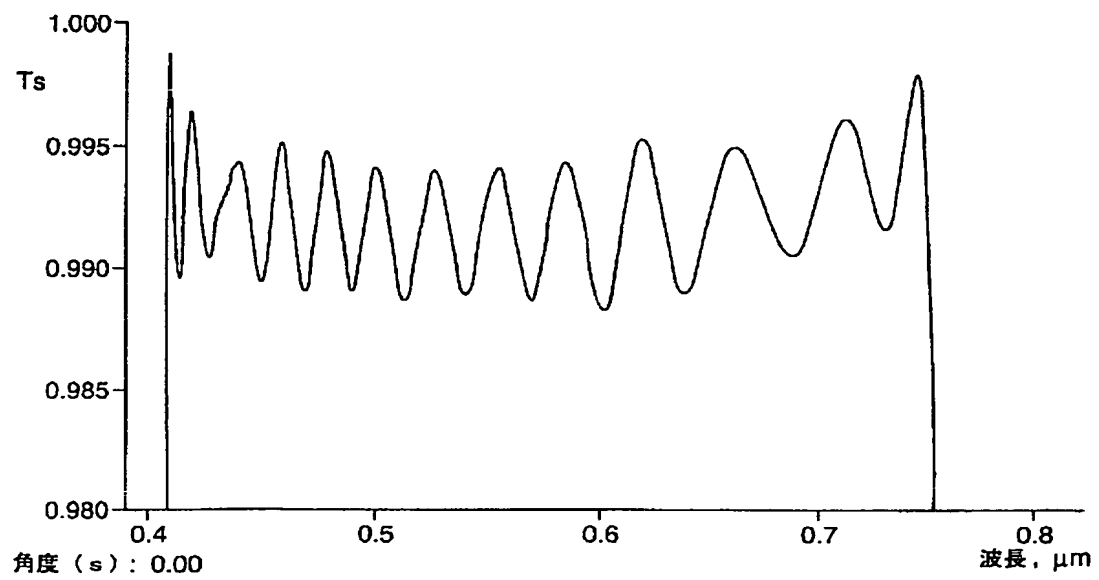


Fig. 6

【図 7】

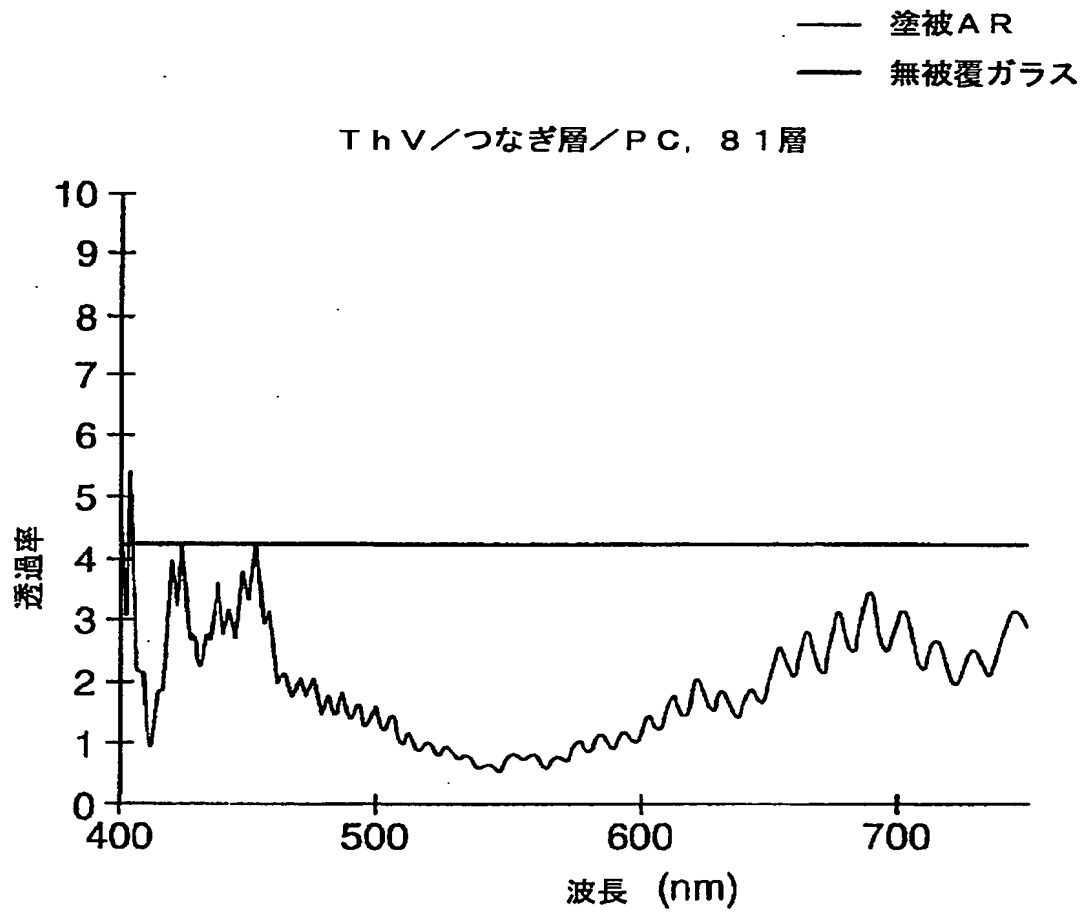
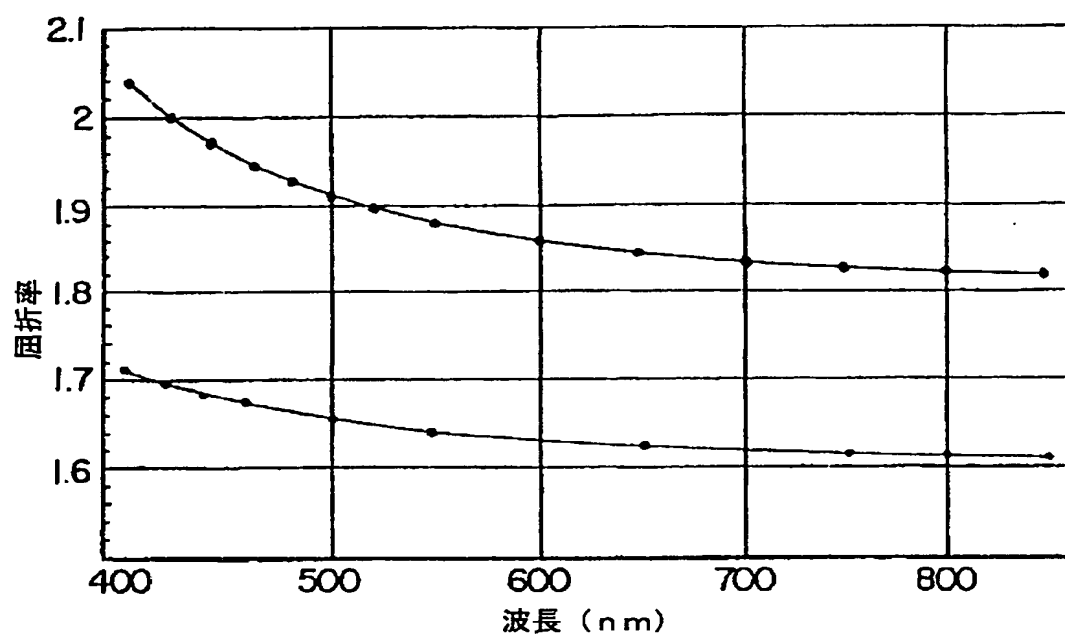


Fig. 7

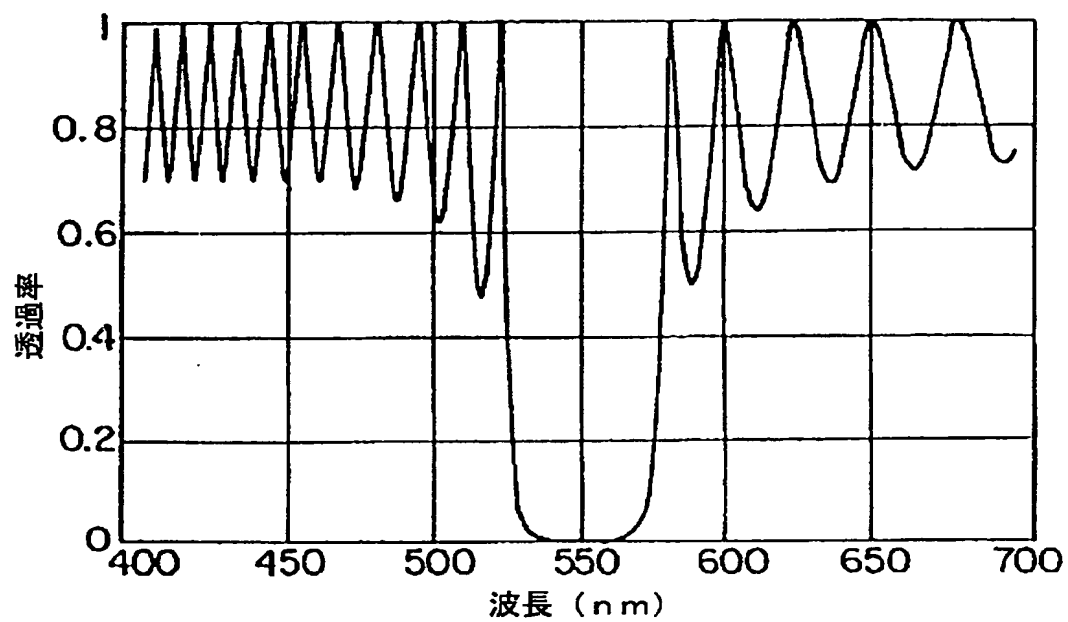
【図8】

Fig. 8



【図9】

Fig. 9



【図10】

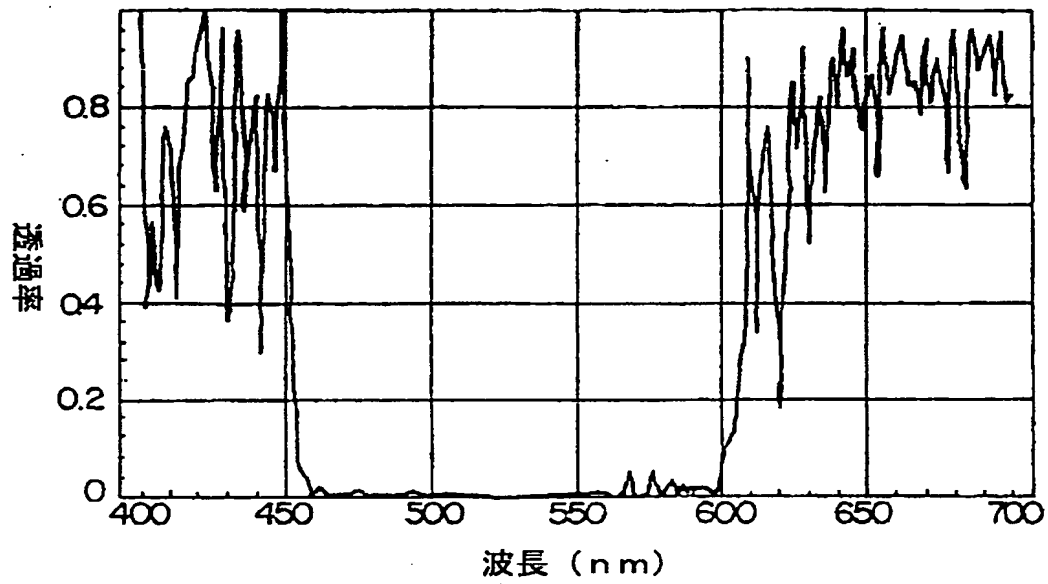


Fig. 10

【図11】

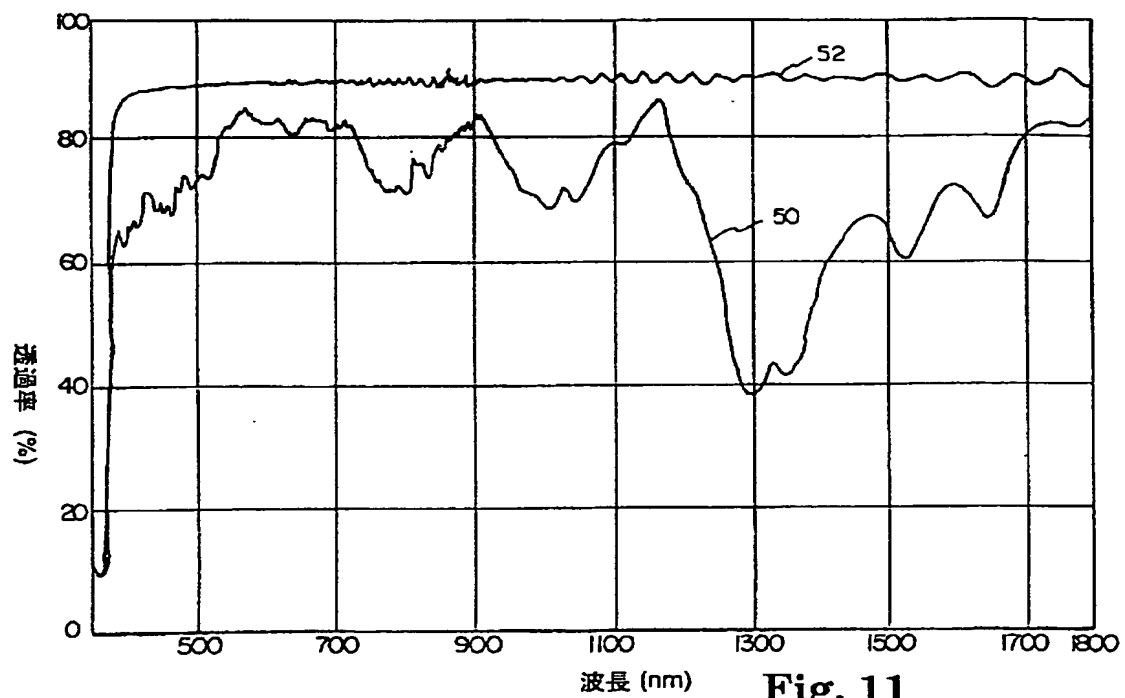


Fig. 11

【図 12】

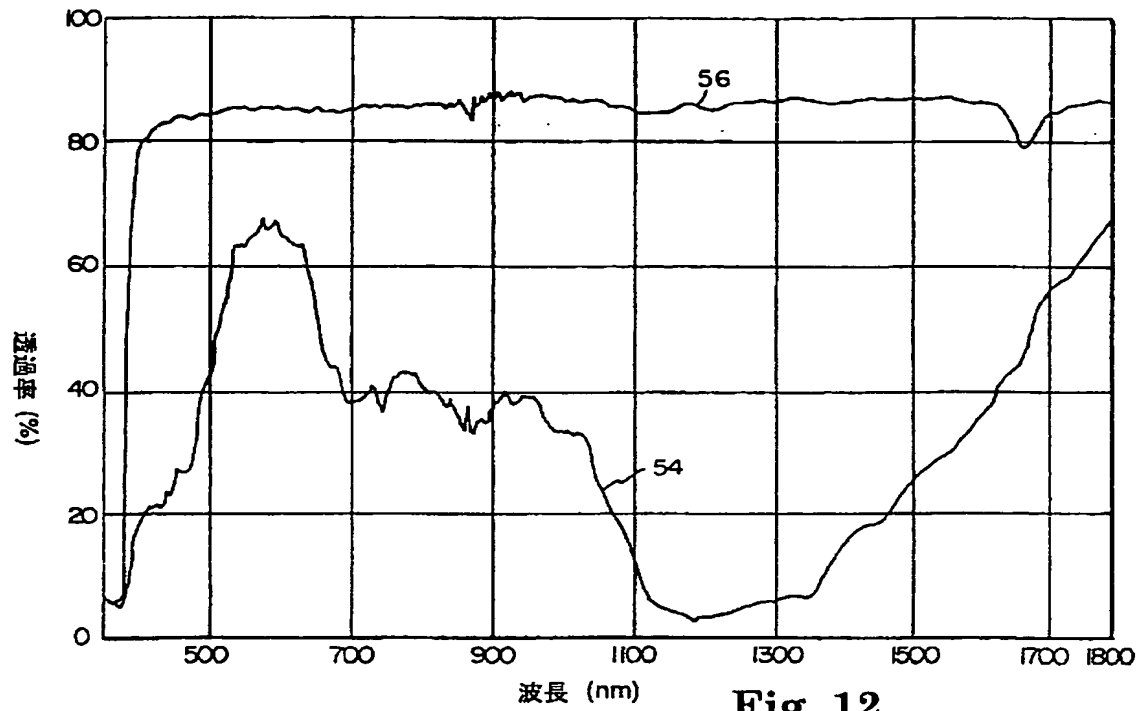


Fig. 12

【図 13】

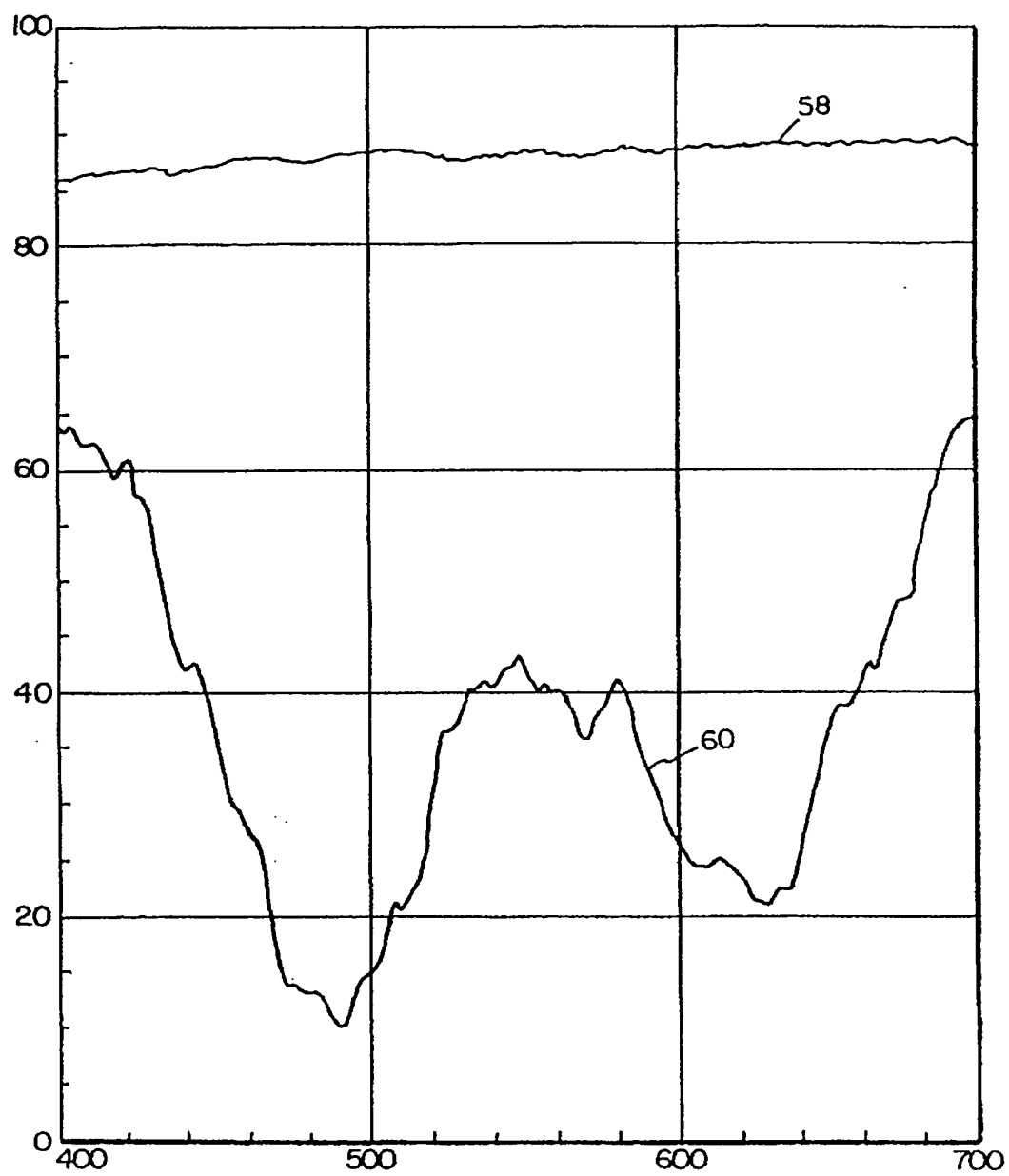


Fig. 13

【図14】

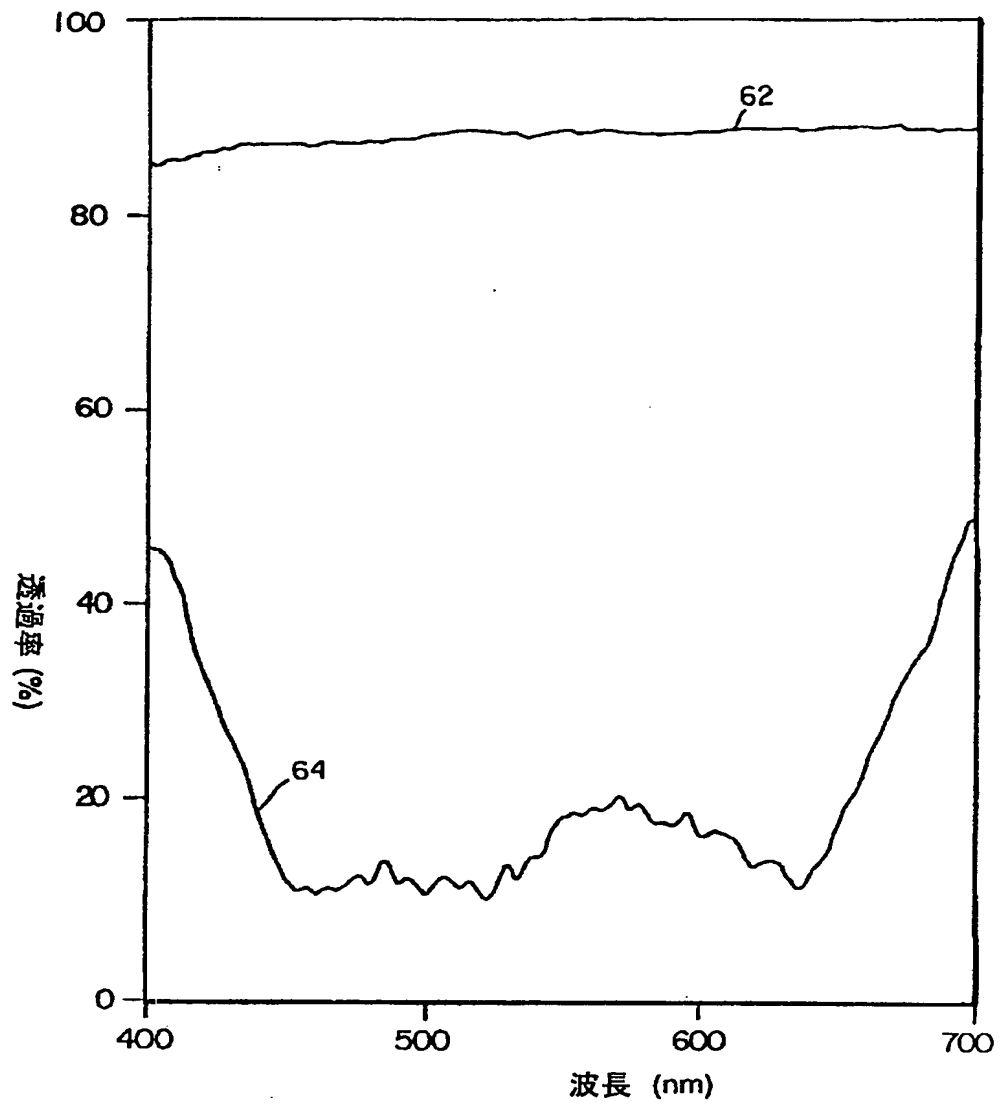
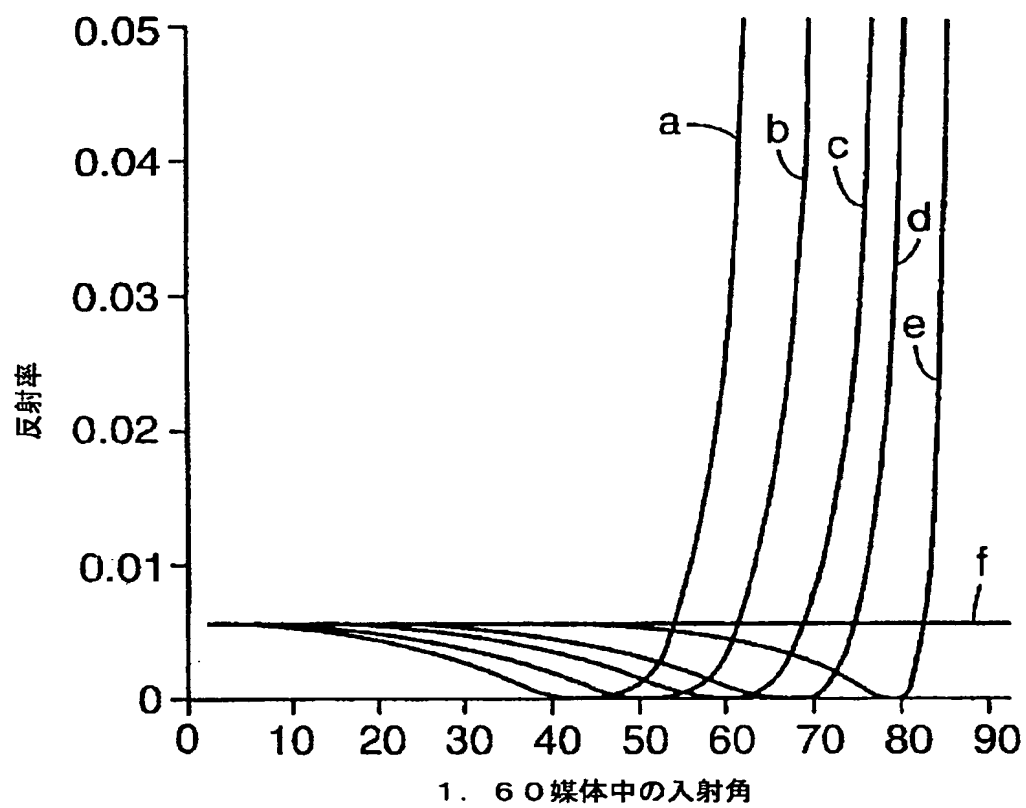


Fig. 14

【図 15】

**Fig. 15**

【図16】

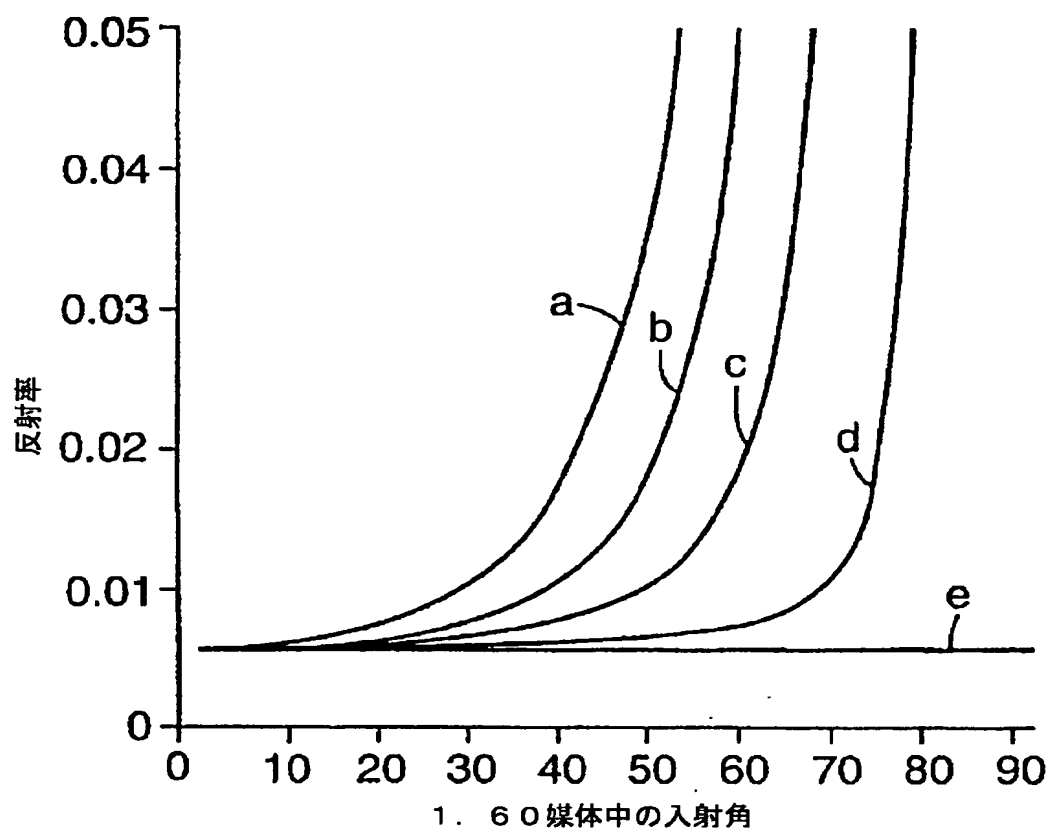


Fig. 16

【図17】

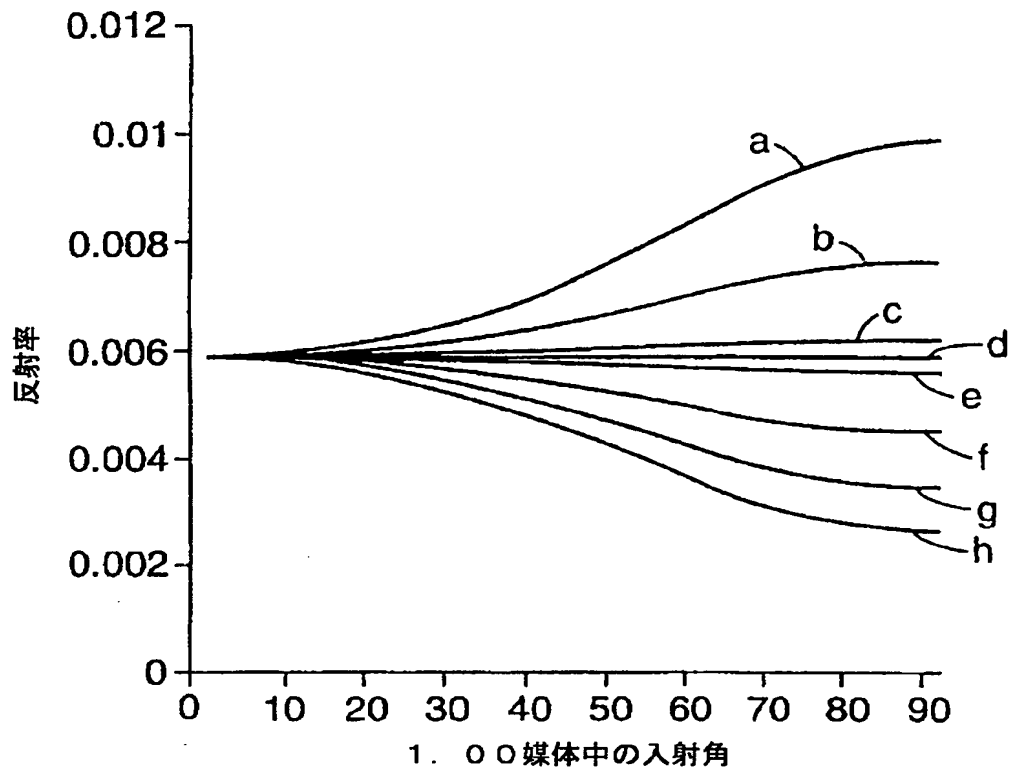


Fig. 17

【図18】

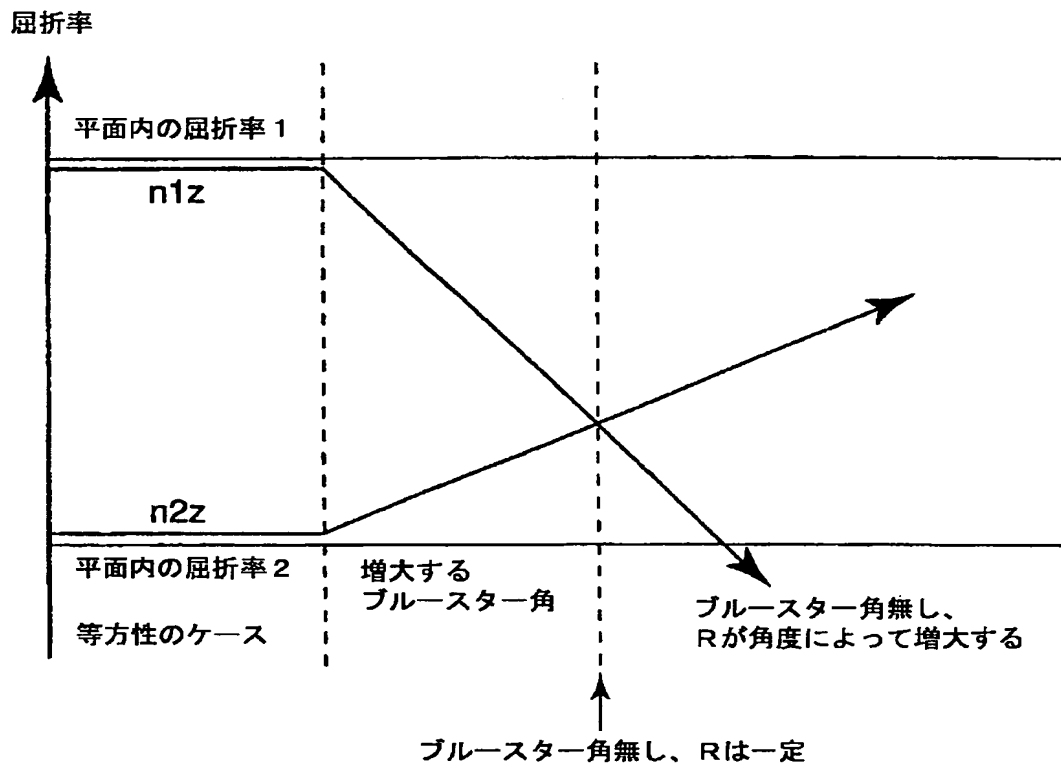


Fig. 18

【図 19】

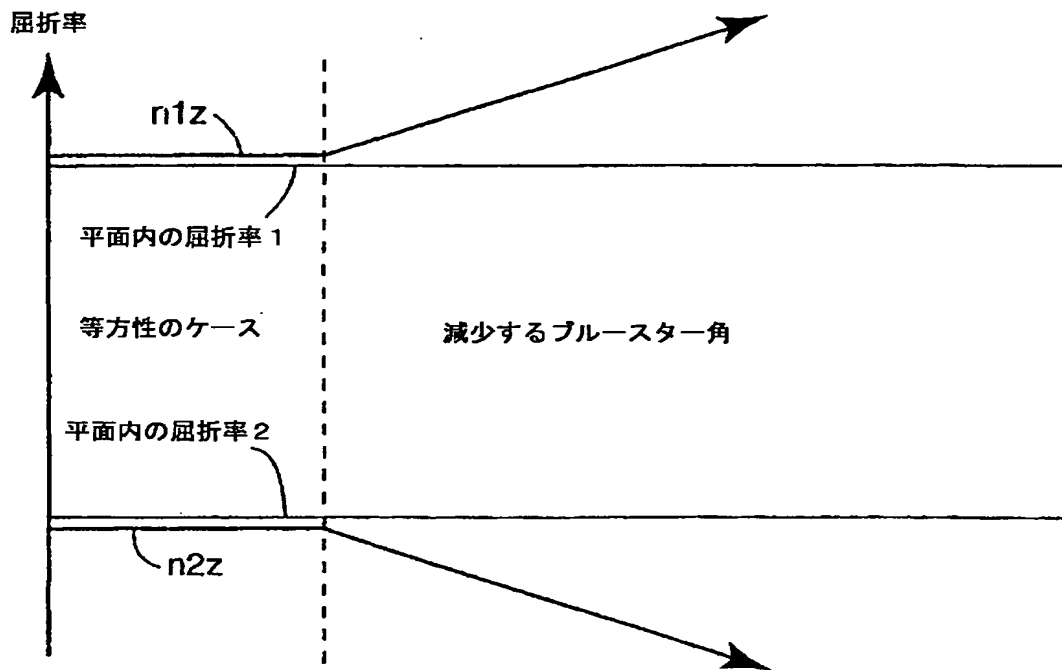


Fig. 19

【図 20】

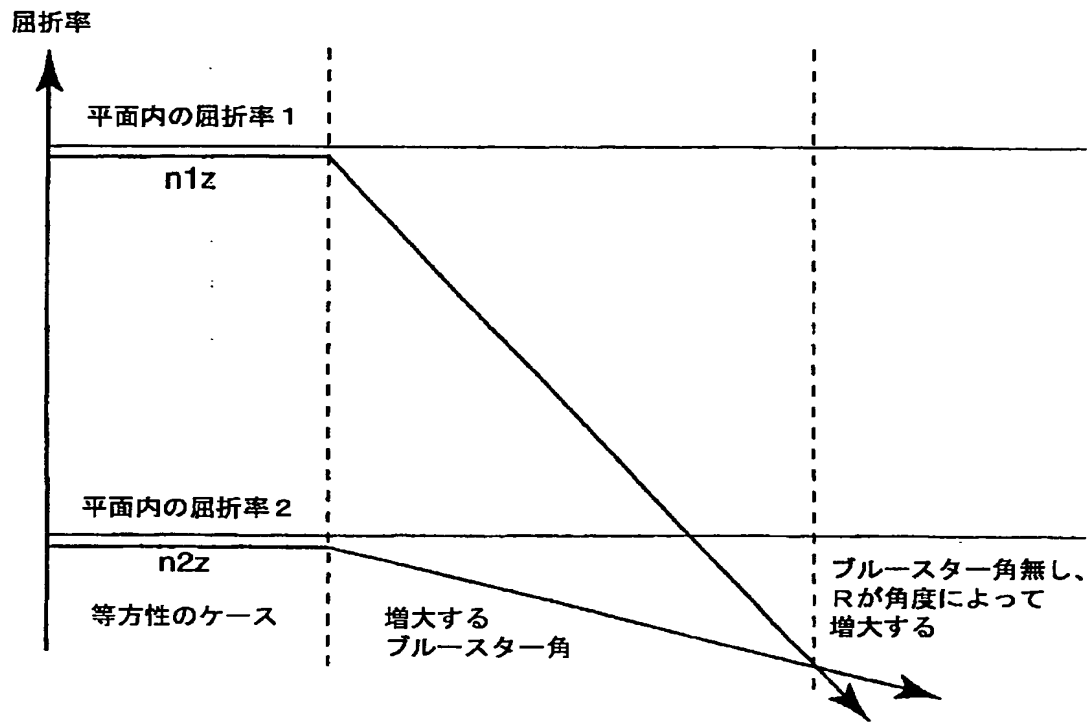
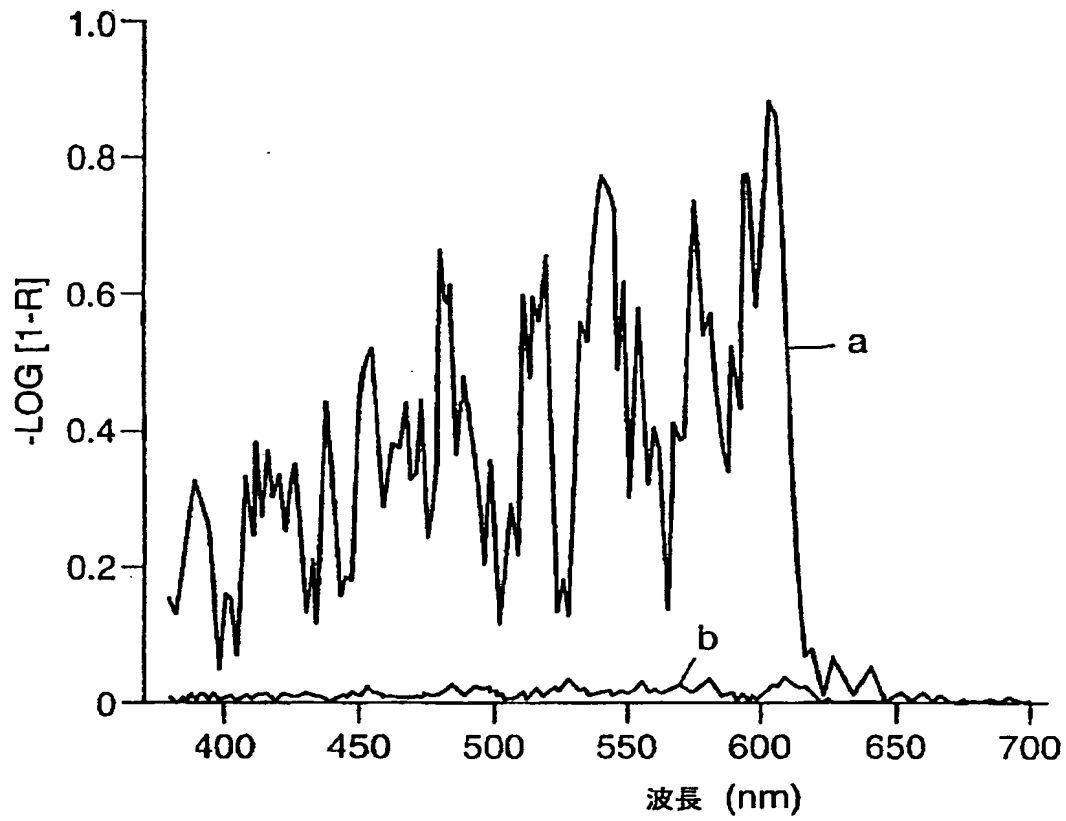


Fig. 20

【図 21】

**Fig. 21**

【図 2 2】

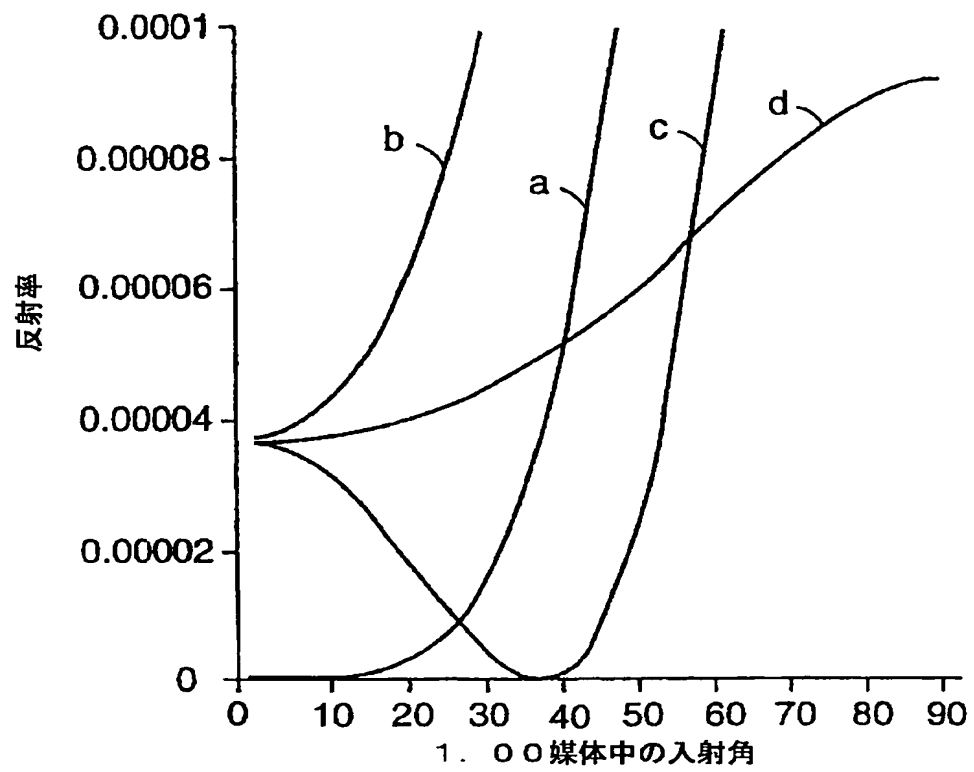


Fig. 22

【図 23】

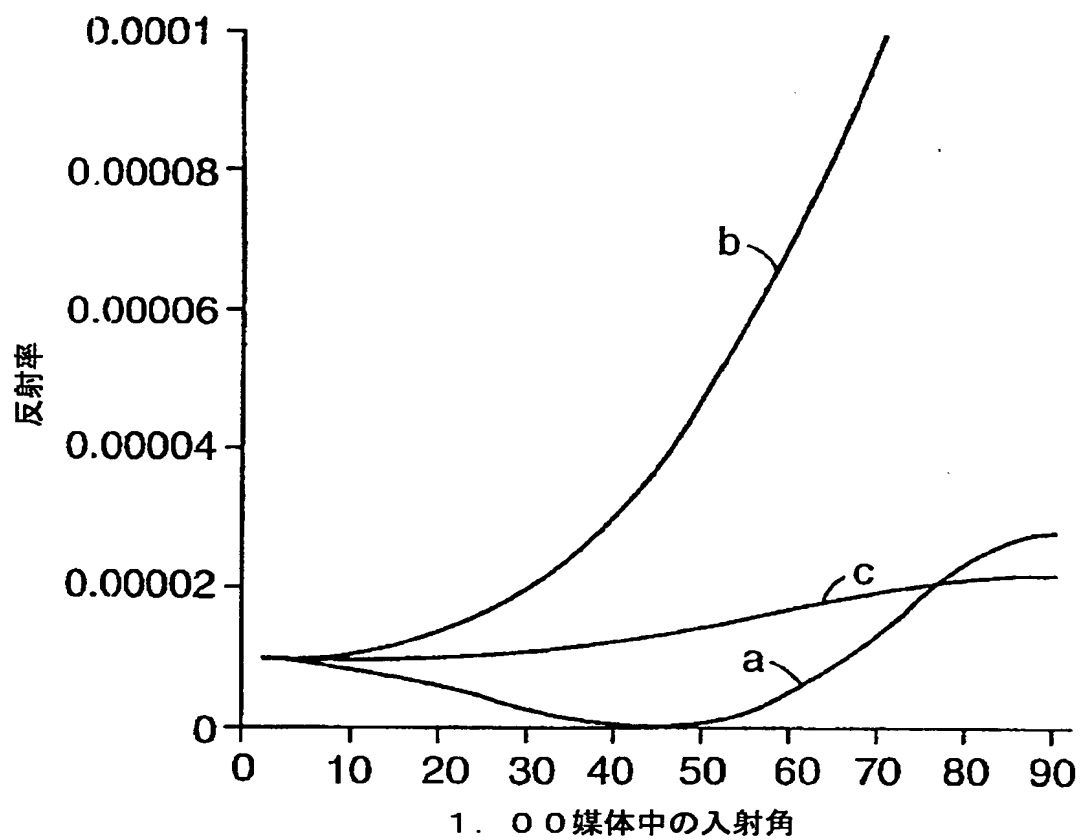


Fig. 23

【図 2 4】

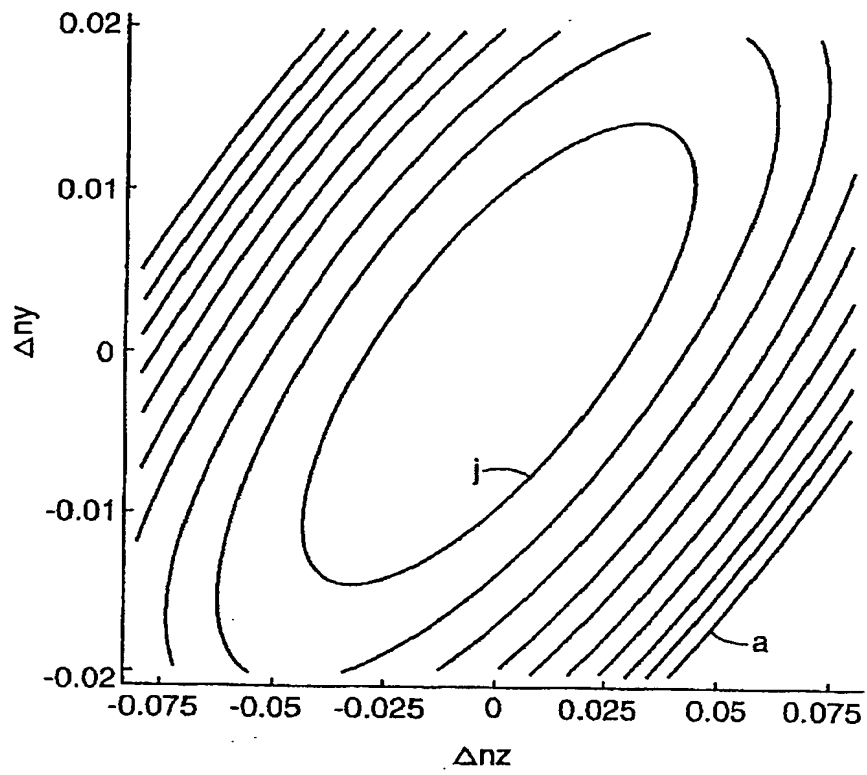


Fig. 24

【図 2 5 a】

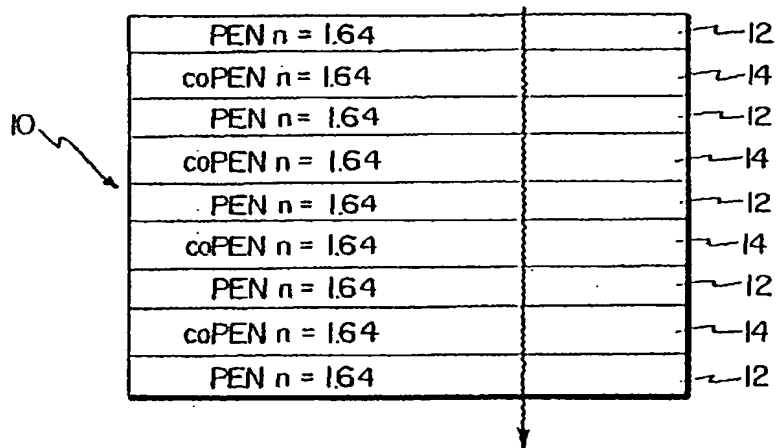


Fig. 25a

【図 25 b】

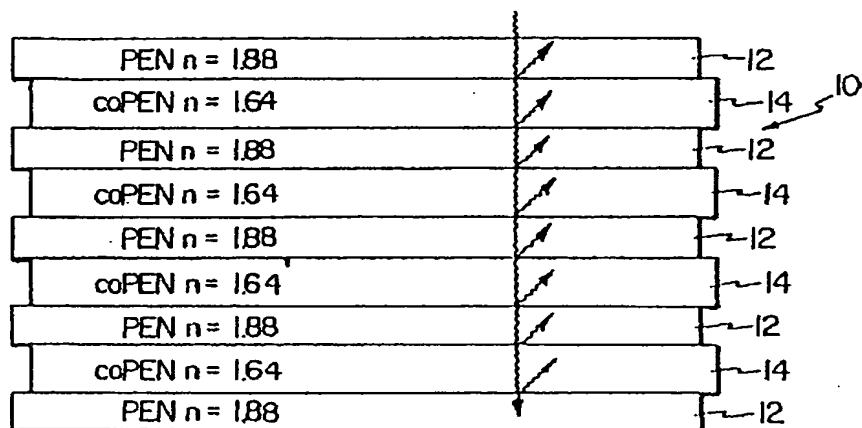


Fig. 25b

【図 26】

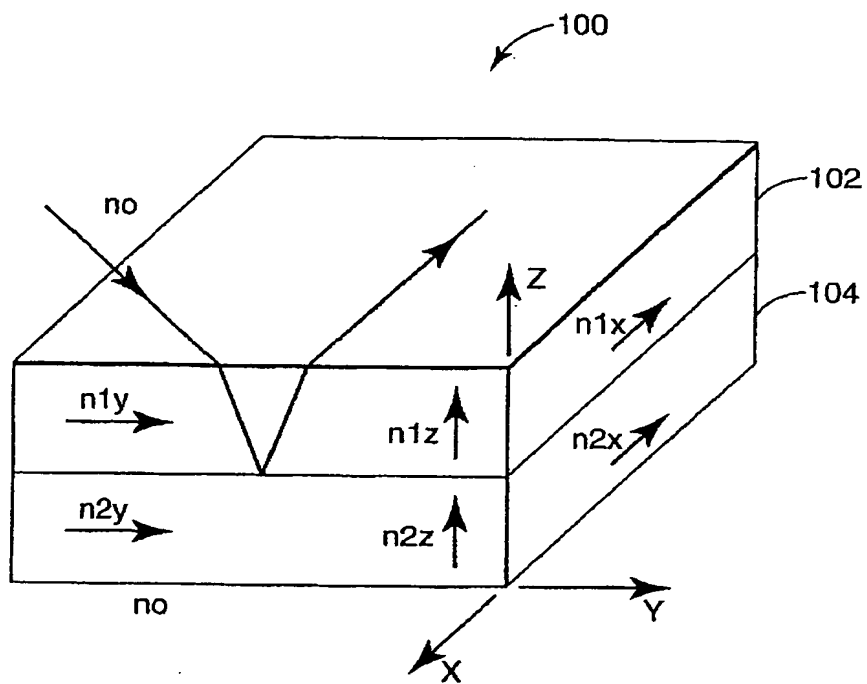


Fig. 26

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/00712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G02B1/11		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 564 134 A (CANON KK) 6 October 1993 see page 3, line 3 - line 53 see figures 1,2,6	1,3-5, 7-9 10,11
X A	WO 97 48992 A (YAZAKI CORP.; CHEN DIN GUO (US); YAN YONGAN (US); RAYCHAUDHURI SATY) 24 December 1997 see page 2, line 5 - page 3, line 29; figures 1,2	1,3,4, 7-9 10,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 127 (P-201), 3 June 1983 & JP 58 046301 A (TORAY KK), 17 March 1983 see abstract	1,3,4,7, 9
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 May 1999		Date of mailing of the international search report 14/05/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5016 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hervé, D

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/US 99/00712

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 01788 A (MINNESOTA MINING & MFG) 16 January 1997 see examples 2-4	10, 11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/00712

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0564134 A	06-10-1993	JP 6018705 A US 5392156 A	28-01-1994 21-02-1995
WO 9748992 A	24-12-1997	US 5856018 A AU 3479297 A EP 0907899 A JP 10058580 A	05-01-1999 07-01-1998 14-04-1999 03-03-1998
WO 9701788 A	16-01-1997	AU 5804296 A EP 0871923 A	30-01-1997 21-10-1998

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

Fターム(参考) 2K009 AA02 CC03 CC14 CC24 CC34
CC42 DD02

4F100 AG00 AK01A AK01B AK01C
AK17A AK18A AK18J AK19A
AK19J AK25A AK41A AK41B
AK41J AK45B AK52A AK52B
AK52C AK54B AK55B AK80A
AL01A AL05A AL05B AL05C
AR00D BA03 BA04 BA05
BA08 BA10A BA10D EH20
GB41 JN06 JN18A JN18B
JN18C JN18D YY00A YY00B
YY00C YY00D

5G435 AA01 DD12 FF05 GG11 GG16
GG43 HH03 HH20 KK07